Über die Zersetzung der Eisencyaneisenverbindungen der oxydischen Gasreinigungsmassen mit Alkalien, insbesondere mit Ammoniakwasser

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn

von

Günter Campen
Hamborn

Berichterstatter:

Professor Dr. Dr.-ing. e. h. P. Pfeiffer
Professor Dr. W. Dilthey

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1939

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter
in tiefer
Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung

Die trockene Gasreinigung mittels oxydischer Gasreinigungsmassen .. 7

B. Hauptteil

I. Die Entstehung der Eisencyankomplexe in der Gasreinigungsmasse, ihr chemisches Verhalten und ihre Analyse 9

II. Versuche, die Eisencyankomplexe aus der Gasreinigungsmasse zu eliminieren 11

III. Zersetzung der Eisencyankomplexe der Reinigungsmasse mit Soda

1. bei entsalzter Masse 13
2. bei nicht entsalzter Masse 16
3. Zusammenfassung 17

IV. Zersetzung der Eisencyankomplexe der Reinigungsmassen mit Kalk 18

V. Zersetzung der Eisencyanverbindungen der Reinigungsmassen mit Ammoniakwasser

1. Einleitung 20
2. Der Einfluß der physikalischen Variablen
   a) Aufschluß als Funktion der Zeit 21
   b) Aufschluß als Funktion der Temperatur 22
   c) Aufschluß als Funktion des Druckes 24
   d) Aufschluß als Funktion der Korngröße der aufzuschließenden Masse 25
   e) Aufschluß als Funktion der Ammoniakmenge 25
   f) Aufschluß mit ammonferrocyanidhaltigem Wasser 28
3. Das System $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ — NH_4OH — $Fe(OH)_3$ — $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$
   a) Einfluß des Massenwirkungsgesetzes 29
   b) Bildung einer in Ammoniak unlöslichen Verbindung der Eisencyankomplexe 32
   c) Der Einfluß der Ammoniumionen auf die Zersetzung der Eisencyankomplexe mit NH_3 35

4. Der Einfluß von Oxydations- und Reduktionsmitteln
a) Die Oxydationsmittel
α) Sauerstoff 38
β) Perhydrol und andere Chemikalien 39
γ) Elektrolytische Oxydation 40
b) Die Reduktionsmittel 41
c) Die Regeneration der Massen 42

VI. Über das Verhalten der Berlinerblauverbindungen gegenüber Ammoniak, die nicht dem gewöhnlichen Berlinerblau $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ entsprechen
a) Verbindungen mit dreiwertigem Eisen und Ammonium im Kation 44
b) Verbindungen mit zweiwertigem Eisen im Kation, Berlinerweiß 48
c) Versuche, die Eisencyankomplexe in gewöhnliches Berlinerblau zu verwandeln 51

VII. Die Sauerstoffaufnahme der weißen Verbindungen 53

VIII. Die Beeinflussung des Ammoniakaufschlusses durch Katalysatoren 55

IX. Zersetzung der Eisencyanverbindungen durch verschiedene Alkalien
a) Ammonkarbonat 58
b) Organische Amine 58

C. Zusammenfassung der Ergebnisse 58

Literaturzusammenstellung

Franz Bössner, „Die Verwerthung der ausgebrauchten Gasreinigungsmassen".

Karl Bunte, Arthur Schneider, „Zum Gaskursus".

Gmelin, „Handbuch der anorganischen Chemie". 8. Auflage

Heinrich Remy, „Lehrbuch der anorganischen Chemie", 1. Auflage

Ann. Chim. phys. = Annales de Chimie et de Physique

Ber. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

Ch. Ztg. = Chemiker-Zeitung

Journ. Gasbel. = Journal für Gasbeleuchtung. Seit 1922: Gas und Wasserfach

Ztschr. ang. Ch. = Zeitschrift für angewandte Chemie

Lieb. Ann. = Justus Liebigs Annalen der Chemie

Ullmann, „Enzyklopädie der techn. Chemie", 2. Auflage

A. Einleitung

Die trockene Gasreinigung mittels oxydischer Gasreinigungsmassen

Bei der bekannten Reinigung des Leuchtgases ist die Befreiung vom Schwefelwasserstoff eine der bedeutsamsten Arbeiten. Seine Entfernung auf trockenem Wege mittels eisenoxydhaltiger Reinigungsmassen ist in Deutschland wie in England das am meisten verbreitete Verfahren.

An Gasreinigungsmassen stehen der Industrie zwei Arten zur Verfügung: das natürlich vorkommende Raseneisenerz und die künstlichen Massen, wie „Luxmasse", „Lautamasse" und andere. Die künstlichen Massen sind Abfallprodukte der Aluminiumherstellung und enthalten beträchtliche Mengen Alkali. Nach K. Bunte[1]) ist die Analyse der Reinigungsmassen, bezogen auf lufttrockenen Zustand, im Durchschnitt folgende:

Raseneisenerz

Eisenoxyd	55%
Sand und Ton	10%
Hydratwasser und organische Substanz	30%

Künstliche Massen

Eisenoxyd	60%
Sand und Ton	5%
Hydratwasser	15%
Alkali	20%

Nach K. Bunte[2]) geschieht die Aufnahme des Schwefelwasserstoffs nach der Gleichung:

(1) $2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S = Fe_2S_3 + 6\,H_2O$

Das entstehende Eisen(3)sulfid ist unbeständig und zerfällt teilweise in:

(2) $Fe_2S_3 = 2\,FeS + S$

---

1) Gaskursus S. 118.

2) Gaskursus S. 119. (Bunte formuliert das Eisenhydroxyd als $Fe_2(OH)_6$, wohl um anzudeuten, daß es sich hier um Oxydhydrate unbekannter Konstitution handelt.)

Die Eisensulfide lassen sich durch Oxydation mit Luftsauerstoff unter Abscheidung von elementarem Schwefel wieder in Oxyde überführen. Die Masse wird regeneriert.

(3) $Fe_2S_3 + 3\,H_2O + 3\,O = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,S$

(4) $2\,FeS + 3\,H_2O + 3\,O = 2\,Fe(OH)_3 + 2\,S$

Durch abwechselnde Schwefelwasserstoffaufnahme und Regeneration gelingt es, die Masse bis zu 60 % mit elementarem Schwefel anzureichern. Eine so angereicherte Masse ist für den weiteren Betrieb unbrauchbar und wird von den Gaswerken zur Verarbeitung auf Schwefel verkauft. Der Schwefel wird abgeröstet, wodurch die Masse für den Gaswerksbetrieb nicht mehr verwendungsfähig ist.

Bei den größten Gaswerken aber wird seit 1932 der Schwefel mittels Schwefelkohlenstoff aus den Gasmassen extrahiert (Thyssengas, Hamborn — Ruhrgas, Gelsenkirchen — I.G. Farben — Manchester Oxide, Clayton — in Zukunft Hermann-Göring-Werke). Bei dieser Extraktion fällt eine für den Gaswerkbetrieb wieder brauchbare Masse an.

Außer der Schwefelaufnahme spielen sich aber in der Masse noch andere, sehr wichtige Vorgänge ab.

1. Das Leuchtgas enthält 50—100 g/100 cbm Cyanwasserstoff. Würde dieser im Gase verbleiben, so wären schwere Schädigungen der Rohrleitungen, der Behälter und der Brennerdüsen durch Korrosion nicht zu vermeiden. Durch geeignete Betriebsführung der Reinigung erreicht man, daß die Reinigungsmasse das Cyan bis auf einen unschädlichen Rest aufnimmt. Der Cyanwasserstoff setzt sich mit dem reichlich vorhandenen Eisen zu Eisencyanverbindungen vom Typus des bekannten Berlinerblau um. Bei der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff werden die Eisencyanverbindungen nicht angegriffen, so daß sie sich bei dem Kreislauf:

$$S = \text{Aufnahme} \rightarrow \text{Extraktion} \rightarrow S = \text{Aufnahme}$$

allmählich anreichern und die Brauchbarkeit der Masse für den Reinigerbetrieb beeinträchtigen.

2. Für die Schwefelwasserstoffaufnahme ist eine alkalisch reagierende Masse geeigneter als eine neutrale oder gar sauer reagierende. Durch Zusatz geeigneter Alkalien, z. B. Soda, erzeugt man einen günstigen p_H-Wert. Die künstlichen Massen enthalten ja schon von vornherein Soda. Die Soda wird durch den Schwefelwasserstoff allmählich in Natriumsulfat übergeführt. Die immer noch im Gas vorhandenen geringen Mengen Ammoniak setzen sich mit dem Schwefelwasserstoff zu Ammonsulfid und durch Oxydation weiter zu Ammonsulfat um. Ein Teil des Cyanwasserstoffs wird durch den Schwefel in Rhodan umgewandelt und setzt sich zu Rhodanammon um. Diese Salze werden bei der Extraktion vom Schwefelkohlenstoff nicht gelöst und reichern sich neben den Cyanverbindungen an. Als Ballast beeinträchtigen sie ebenfalls die Brauchbarkeit der Massen.

Die Zusammensetzung ist nach eigenen Analysen bei den Thyssenmassen im Durchschnitt die folgende:

Natriumsulfat	65,4 %
Ammonsulfat	12,2 %
Ammonrhodanid	13,2 %
Eisen(2)sulfat und Rhodaneisen	9,2 %

Gelingt es nun, sowohl die Salze, als auch die Eisencyanverbindungen unter Schonung der Masse zu entfernen, so ist folgender Kreisprozeß möglich:

S = Aufnahme → Extraktion → Entsalzung → Entcyanisierung → S = Aufnahme.

Die Salze sind alle wasserlöslich und lassen sich auch großtechnisch durch Auslaugen mit heißem Wasser leicht entfernen.

Die Entfernung der Eisencyanverbindungen hingegen bietet eine Reihe beachtlicher Schwierigkeiten. Untersuchungen hierüber sind der Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

B. Hauptteil

I. Die Entstehung der Eisencyankomplexe in der Gasreinigungsmasse, ihr chemisches Verhalten und ihre Analyse

Die Literatur über die Cyanverbindungen der Gasreinigungsmassen ist außerordentlich groß. Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts waren Untersuchungen über die Cyanverbindungen der Reinigungsmassen der Gegenstand umfangreicher Diskussionen, die gegen Ende des Jahres 1903 plötzlich an Interesse verloren. Die Veröffentlichungen von Walter Feld bildeten den zeitlichen Abschluß. Nach ihm sind die Vorgänge im Reiniger, die zur Bildung von Eisencyanverbindungen führen, die folgenden[1]):

(5) $Fe(OH)_2 + 2\,HCN = Fe(CN)_2 + 2\,H_2O$

(6) $4\,Fe(OH)_3 + 3\,Fe(OH)_2 + 18\,HCN = Fe_7CN_{18} + 18\,H_2O$

(7) $2\,Fe(OH)_3 + FeS = 3\,Fe(OH)_2 + S$

(8) $3\,Fe(OH)_2 + 6\,HCN = 3\,Fe(CN)_2 + 6\,H_2O$

(9) $FeS + O + 2\,HCN = Fe(CN)_2 + H_2O + S$

Das bei den obigen Gleichungen entstehende $Fe(CN)_2$ ist nicht beständig und legt sich sofort zu einem Komplex zusammen:

(10) $3\,Fe(CN)_2 \rightarrow Fe_2\,[Fe(CN)_6]$

Im Jahre 1931 faßte R. H. Clayton in einer großen Arbeit über die Gasreinigung die Reaktionen zusammen, die in der Reinigungsmasse auftreten können. Für die Absorption des Cyanwasserstoffs, unter Bildung

[1]) Journ. Gasbel. 45 [1902] S. 935.

von Eisencyanverbindungen, gelten nach Clayton die folgenden Gleichungen[1]):

(11) $3\,Fe(OH)_2 + 6\,HCN = \overset{++}{Fe}_2\,[Fe(CN)_6] + 6\,H_2O$

(12) $3\,FeS + 6\,HCN = \overset{++}{Fe}_2\,[Fe(CN)_6] + 3\,H_2S$

(13) $3\,Fe_2S_3 + 12\,HCN = 2\,\overset{++}{Fe}_2\,[Fe(CN)_6] + 6\,H_2S + 3\,S$

(14) $2\,FeS + 2\,NH_3 + 6\,HCN = \overset{++}{Fe}(NH_4)_2\,[Fe(CN)_6] + 2\,H_2S$

(15) $2\,FeS + 5\,HCN + NH_3 + CO = \overset{+++}{Fe}(NH_4)\,[Fe(CN)_5CO] + 2\,H_2S$

(16) $\overset{+++}{Fe}_4\,[Fe(CN)_6]_3 + 6\,NH_4CNS + H_2S$
$= 3\,\overset{++}{Fe}\,(NH_4)_2\,[Fe(CN)_6] + Fe(CNS)_2 + 4\,HCNS + S$

(17) $2\,\overset{+++}{Fe}(NH_4)\,[Fe(CN)_6] + 2\,NH_4CNS + H_2S$
$= 2\,\overset{++}{Fe}(NH_4)_2\,[Fe(CN)_6] + 2\,HCNS + S$

Es entstehen also Verbindungen, die als Anion den Ferrocyanidkomplex enthalten. Als Kation fungiert zweiwertiges Eisen, das auch durch Ammonium teilweise ersetzt sein kann. Diese Verbindungen gehören zur Klasse des sogenannten Berlinerweiß. Sie werden durch Luftsauerstoff zu blauen Verbindungen vom Typus des Berlinerblau oxydiert. Nach Gleichung (6) entsteht auch sofort im Reiniger Berlinerblau.

Die Reaktion nach Gleichung (15) ist nach Clayton von untergeordneter Bedeutung. Die entstehende Carbonylverbindung kann im ungünstigsten Falle 5 % der Eisencyanverbindungen ausmachen. Meist ist sie überhaupt nicht vorhanden.

Die hervorragendste und für unseren speziellen Fall unangenehmste Eigenschaft des Berlinerblau ist seine völlige Unlöslichkeit in allen organischen und anorganischen Lösungsmitteln. Ein einfaches Herauslösen aus der Masse ist also nicht möglich.

Es wurde wohl schon der umgekehrte Weg vorgeschlagen: Die Masse in Säure zu lösen und die Komplexe als unlöslichen Rückstand zu erhalten[2]). Ohne auf die technische Durchführbarkeit eines solchen Verfahrens einzugehen, ist es einleuchtend, daß nach dieser Arbeitsweise die Masse zerstört wird. Für unsere Aufgabe, wo es auf die Schonung der Masse ankommt, eine unbrauchbare Methode.

Bekannt hingegen ist, daß sich Berlinerblau mit Alkalien zersetzen läßt. Die Zersetzung geschieht nach dem Schema:

(18) $Fe_4\,[Fe(CN)_6]_3 + 12\,Alk\,(OH) = 4\,Fe(OH)_3 + 3\,Alk_4\,[Fe(CN)_6]$
(Alk = Alkali)

Die entstehenden Ferrocyanide sind in Wasser löslich und lassen sich auswaschen. Das entstehende Eisenhydroxyd kann natürlich in der Masse

[1]) Privatmitteilung.
[2]) Journ. Gasbel. [1875] S. 678.

verbleiben, da es hier ja ohnedies schon enthalten ist. Sollte sich diese Reaktion auf die Komplexe der Gasreinigungsmasse anwenden lassen, so wäre die gestellte Aufgabe als gelöst zu betrachten. Das Berlinerblau ist entfernt, und die Masse ist für den Reinigerbetrieb wieder zu verwenden. (Durch Versuche im Großbetrieb erwiesen.)

An gebräuchlichen Alkalien stehen der Industrie die folgenden zur Verfügung: Kali- und Natronlauge, gebrannter oder gelöschter Kalk, die Karbonate des Kaliums und Natriums und das Ammoniak.

Sowohl Kalilauge als auch Natronlauge zersetzen das Berlinerblau sehr leicht und quantitativ. Ein Überschuß allerdings muß vorhanden sein. Auf dieser Tatsache beruhen ja eine Reihe von Analysenmethoden, um die Eisencyankomplexe in der Gasreinigungsmasse quantitativ zu bestimmen. Die bekanntesten sind die Methoden nach Knublauch[1]) und Feld[2]). Aber beide Alkalien sind viel zu teuer, als daß sich ihre technische Verwendung in diesem Falle lohnen würde. Sie müssen daher für diese Arbeit ausscheiden.

II. Versuche, die Eisencyankomplexe aus der Gasreinigungsmasse zu eliminieren

Es wäre nun das beste, die Eisencyanverbindungen zuerst einmal aus der Masse in ursprünglicher Form zu isolieren und an den reinen Verbindungen die notwendigen Untersuchungen durchzuführen. Auf Seite 10 wurde jedoch schon erwähnt, daß die Eisencyankomplexe in allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Ein Hinweis allerdings findet sich in der Literatur, der in diesem Zusammenhang Beachtung verdient. Er besagt: „Reibt man Berlinerblau mit fetten Ölen oder Ölsäure an, so wird es äther- und chloroformlöslich“[3]).

Eine Nachprüfung bestätigte diese Angabe. Ein selbst hergestelltes, ziemlich reines Berlinerblau wurde fein aufbereitet und in einem Mörser mit Ölsäure verrieben. Die Emulsion löste sich nicht nur in Äther und Chloroform, sondern auch in den meisten anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Petroläther, Alkoholen, Azeton und Tetralin. Der Versuch aber, auf diese Weise die blauen Komplexe der Reinigungsmasse zu entziehen, war negativ.

Die Masse wurde in einer Kugelmühle auf das feinste vermahlen. Eine Probe davon wurde in einer Reibschale mit Ölsäure fünf Stunden lang innig verrieben. Die in Lösung gegangenen Blaumengen waren so gering, daß eine Untersuchung nicht möglich war.

Bei einer zweiten Probe stand der Mörser in einem Wärmebad von etwa 80°. Der Erfolg war gleichermaßen negativ. Dazu kam noch die

---

1) Journ. Gasbel. [1889] S. 450.
2) Journ. Gasbel. [1903] S. 561.
3) Ullmann Bd. III S. 459.

Schwierigkeit, das Berlinerblau von der Ölsäure wieder zu trennen; eine Aufgabe, die auch bei den konzentrierten Lösungen sich als unmöglich erwies.

Wie auf Seite 10 schon angedeutet wurde, wäre es denkbar, die Masse durch die Behandlung mit Säuren bis auf die Blaukomplexe zu lösen. Ein Versuch zeigt, daß sich die prinzipiell säurelöslichen Anteile nur sehr schwer lösen. Durch warme konzentrierte Säure wird aber auch Berlinerblau gelöst, das beim Verdünnen zwar wieder ausfällt, aber, wie in der Literatur angegeben, Konstitutionsänderungen erleidet. Ein derartiges Beispiel für viele sei hier zitiert. Nach K. A. Hofmann[1]) wird Berlinerblau von konzentrierter Salzsäure mit gelber Farbe gelöst. Beim Verdünnen fällt aus dieser Lösung neben Berlinerblau auch Williamsonsches Violett aus.

(19) $2\,\overset{+++}{Fe}(NH_4)[Fe(CN)_6] \rightarrow NH_4[Fe(CN)_6] \swarrow \overset{+++}{\underset{Fe}{}} \searrow [Fe(CN)_6\ NH_4$

Die hohe Eisenionenkonzentration, die durch das Lösen der Eisenoxyde entsteht, kann auch noch Veränderungen im Kation hervorrufen. Bei dem eben erwähnten[2]) Berlinerblau von der Zusammensetzung $\overset{+++}{Fe}NH_4[Fe(CN)_6]$, dessen Anwesenheit in der Masse nicht unwahrscheinlich ist, könnte das Ammonium durch Eisen ersetzt werden, wie die folgende Gleichung zeigt:

(20) $3\,\overset{+++}{Fe}NH_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3 = \overset{+++}{Fe_4}[Fe(CN)_6]_3 + 3\,NH_4Cl$

Alle diese Umsetzungen dürfen aber auf keinen Fall stattfinden, wenn man die Komplexe in ursprünglicher Form isolieren will. Es ist also nicht möglich, die genaue Konstitution der Eisencyankomplexe der Gasreinigungsmasse anzugeben. Es ist gleichermaßen unmöglich, mit den reinen Verbindungen Untersuchungen durchzuführen. Man ist darauf angewiesen, den Aufschluß mit Alkalien an der Reinigungsmasse selbst durchzuführen.

Für alle Analysen und Berechnungen dieser Arbeit gelten die folgenden Bemerkungen:

1. Es ist in Gaswerksbetrieben üblich, alle Stoffe, die den Ferrocyanidkomplex enthalten, auf Berlinerblau umzurechnen.
2. Die Bestimmung des Berlinerblau in der Masse geschieht nach der Methode von Feld (1. c. S. 11). Die Bestimmung des Ferrocyanidion in den Laugen durch Tüpfeln mit Kupfersulfat.
3. Die Menge des zersetzten Berlinerblau, dividiert durch die Menge des vorher vorhandenen, ergibt den Wirkungsgrad η, oder den Effekt des Aufschlusses.

[1]) Lieb. Ann. 337 [1904] S. 8.
[2]) Lieb. Ann. 352 [1907] S. 62.

III. Zersetzung der Eisencyankomplexe der Reinigungsmasse mit Soda

a) Entsalzte Masse:

Nach A. Eibner und L. Gersatacker[1]) zersetzt eine Lösung von Natriumkarbonat Berlinerblau ebenso vollständig wie Alkalihydroxyd.

Die Möglichkeit, diese Beobachtung auf das Berlinerblau der Gasreinigungsmasse anzuwenden, wird im folgenden untersucht:

50 g einer von den wasserlöslichen Salzen befreiten, entschwefelten und getrockneten Masse mit einem Blaugehalt von 14,8 % wurden in einem kleinen Rührwerk mit 300 ccm einer 5prozentigen Sodalösung behandelt. Von Zeit zu Zeit wurden kleine Flüssigkeitsproben entnommen und der Gehalt an Ferrocyanidion bestimmt. Die folgenden Tabellen zeigen den zeitlichen Zersetzungsverlauf bei verschiedenen Temperaturen.

Angewandte Masse ..... 50 g mit 7,4 g Berlinerblau
Angewandte Flüssigkeit ..... 300 ccm 5proz. Sodalösung
Theoretisch notwendig sind ..... 5,5 g Soda
Praktisch vorhanden sind ..... 15,0 g „
Demnach Überschuß ..... 172 %

Bei einer Versuchstemperatur von 20°

Zeit Min.	Berlinerblau in der Lauge in g	η %
15	3,55	47,9
30	4,10	55,4
45	4,30	58,1
60	4,46	60,2
120	4,70	63,5

Tab. 1

Bei einer Versuchstemperatur von 60°

Zeit Min.	Berlinerblau in der Lauge in g	η %
15	5,11	69,1
30	5,98	80,7
45	6,25	84,4
60	6,31	85,2
120	6,32	85,4

Tab. 2

[1]) Ch. Ztg. 37 [1913] S. 178.

Bei einer Versuchstemperatur von 90°

Zeit Min.	Berlinerblau in der Lauge in g	η %
15	5,77	78,0
30	6,75	91,2
45	6,94	93,8
60	6,97	94,2
120	7,00	94,6

Tab. 3

Bei den Tabellen 1—3 sind die Wirkungsgrade aus dem Blaugehalt der anfallenden Laugen berechnet worden. Zur Kontrolle läßt sich der Effekt auch aus der Analyse der Restmassen berechnen. Gleichzeitig läßt sich dadurch feststellen, ob das entstehende Natriumferrocyanid bei den höheren Temperaturen teilweise zerstört wird.

Die aufgeschlossenen Massen wurden daher abfiltriert, gewaschen, getrocknet, gewogen und auf Berlinerblau analysiert.

1. Aufschluß bei 20°:

eingebracht ..... 50 g Masse mit 14,8 % = 7,4 g Berlinerblau
ausgebracht ..... 40 g „ „ 6,7 % = 2,7 g „

demnach sind aufgeschlossen ..... 4,8 g Berlinerblau

daraus ergibt sich ..... η = 64,2 %
nach Tabelle 1 ..... η = 63,5 %

2. Aufschluß bei 60°:

eingebracht ..... 50 g Masse mit 14,8 % = 7,4 g Berlinerblau
ausgebracht ..... 41 g „ „ 2,5 % = 1,1 g „

demnach sind aufgeschlossen ..... 6,4 g Berlinerblau

daraus ergibt sich ..... η = 85,7 %
nach Tabelle 2 ..... η = 85,4 %

3. Aufschluß bei 90°:

eingebracht ..... 50 g Masse mit 14,8 % = 7,4 g Berlinerblau
ausgebracht ..... 39 g „ „ 1,0 % = 0,4 g „

demnach sind aufgeschlossen ..... 7,0 g Berlinerblau

daraus ergibt sich ..... η = 94,6 %
nach Tabelle 3 ..... η = 94,6 %

Man sieht aus der Zusammenstellung, daß die Endergebnisse bei der Berechnung des Wirkungsgrades η aus der Lauge und aus der Masse gut übereinstimmen.

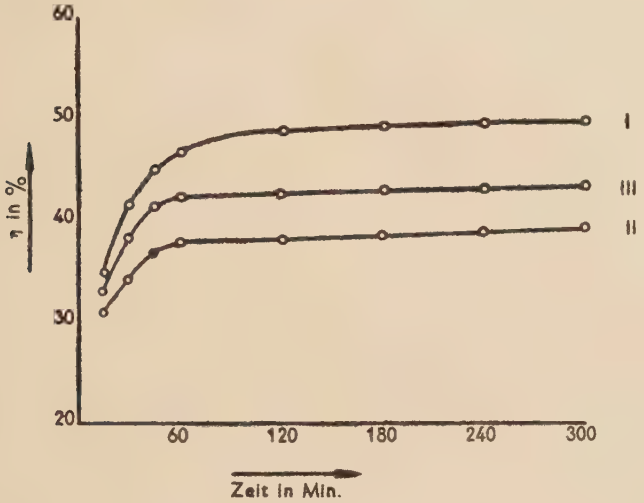

Fig. 1

Aus den aufgetragenen Kurven ist ersichtlich, daß nach einer Stunde der Aufschluß praktisch beendet ist. Die Kurven verlaufen von da ab so flach, daß eine längere Aufschlußzeit in keinem Verhältnis mehr zu den dadurch erzielten Effekten steht.

Die Versuche zeigen eindeutig, daß eine Temperaturerhöhung die Reaktion außerordentlich beschleunigt. Eine nennenswerte Zerstörung der Ferrocyanide ist auch bei den höheren Temperaturen nicht eingetreten (Fig. 1).

Bestimmt man den Sodagehalt der Endlaugen, und daraus den Verbrauch an Soda, so sieht man, daß das verbrauchte Natriumkarbonat den aufgeschlossenen Blaumengen in etwa äquivalent ist.

Versuch bei Grad	Aufgeschl. Blau g	Sodaverbrauch theoret. g	Sodaverbrauch praktisch g	Differenz %
20	4,70	3,48	3,70	6,3
60	6,32	4,68	5,00	6,8
90	7,00	5,18	5,58	7,7

Tab. 4

b) Bei nicht entsalzter Masse:

Ganz anders hingegen liegen die Verhältnisse bei einer Masse, in der die wasserlöslichen Salze noch vorhanden sind.

Wie bei der entsalzten Masse wurde eine Probe mit Sodalösung gerührt. Der zeitliche Verlauf des Aufschlusses wurde nicht festgehalten, sondern nur der Effekt nach einstündiger Rührzeit aus den Analysen der Massen berechnet.

Angewandt wurden 100 g Masse mit 8,5 % Blau und 300 ccm 5proz. Sodalösung.

1. Aufschluß bei 20°:

eingebracht ..... 100 g Masse mit 8,50 % = 8,50 g Blau
ausgebracht ..... 93 g „ „ 5,26 % = 4,90 g „
demnach sind aufgeschlossen ..... 3,60 g Blau
daraus berechnet sich ..... $\eta = 42{,}3\,\%$

2. Aufschluß bei 60°:

eingebracht ..... 100 g Masse mit 8,50 % = 8,50 g Blau
ausgebracht ..... 93 g „ „ 4,86 g = 4,50 g „
demnach sind aufgeschlossen ..... 4,00 g Blau
daraus berechnet sich ..... $\eta = 47{,}1\,\%$

3. Aufschluß bei 90°:

eingebracht ..... 100 g Masse mit 8,50 % = 8,50 g Blau
ausgebracht ..... 93 g „ „ 4,84 % = 4,50 g „
demnach sind aufgeschlossen ..... 4,00 g Blau
daraus berechnet sich ..... $\eta = 47{,}1\,\%$

Ebenso wie bei der entsalzten Masse wurde auch bei der salzhaltigen die Sodabilanz gezogen. Die nächste Tabelle gibt die gefundenen Werte wieder.

Versuch bei Grad	Aufgeschl. Blau g	Sodaverbrauch theoret. g	Sodaverbrauch praktisch g	Differenz %
20	3,60	2,66	6,00	125
60	4,00	2,96	7,51	153
90	4,00	2,96	10,03	239

Tab. 5

Die Versuche zeigen, daß die Aufschlüsse bei der salzhaltigen Masse bedeutend schlechter werden. Der Verbrauch an Soda über die theoretisch erforderliche Menge hinaus nimmt ganz bedeutend zu. Besonders auf-

fallend ist, daß der Einfluß der Temperaturerhöhung fast völlig zurückgedrängt wird.

Das Diagramm (Fig. 2) zeigt die Aufschlüsse als Funktion der Temperatur bei einstündiger Rührzeit und 175prozentigem Sodaüberschuß für entsalzte und nicht entsalzte Masse nebeneinander.

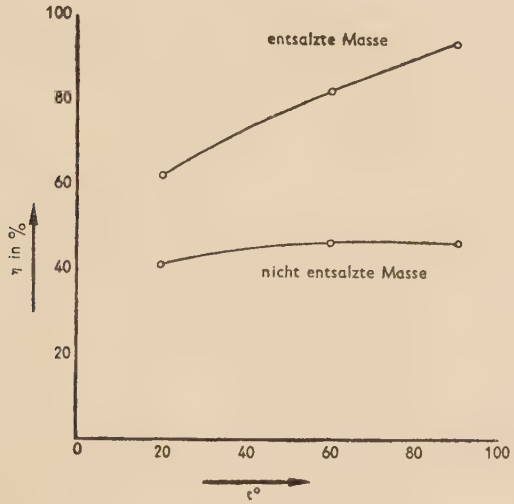

Fig. 2

3. Zusammenfassung:

1. Die Eisencyankomplexe der Gasreinigungsmassen lassen sich unter geeigneten Bedingungen mit Soda nahezu 100prozentig aufschließen.

2. Der Aufschluß ist abhängig von der Temperatur. Eine Temperaturerhöhung hat einen größeren Aufschluß zur Folge.

3. Es ist vorteilhaft, die Salze vor dem Aufschluß zu entfernen, da diese sehr viel Soda verbrauchen und dadurch den Aufschluß zurückdrängen.

Die Verarbeitung der rohen Natriumferrocyanidlaugen geschieht so, daß man durch Zusatz von Eisensalz Berlinerblau ausfällt und abfiltriert. Erst dieses Berlinerblau läßt sich auf Gelbkali, dem sehr geschätzten Handelsprodukt, verarbeiten. Hierdurch wird der Aufschluß mit Soda leider sehr unwirtschaftlich, so daß ein noch genaueres Studium des Sodaaufschlusses nicht lohnt.

IV. Zersetzung der Eisencyankomplexe der Reinigungsmassen mit Kalk

Berlinerblau wird nach Angaben der Literatur[1]) durch Kalziumhydroxyd zu Eisenhydroxyd und Kalziumferrocyanid zersetzt. Der Kalk ist zu einem geringen Preis in beliebiger Menge zu beschaffen. (Durch staatswichtige große Bauvorhaben ist der Bezug von Kalk heute allerdings eingeschränkt. Dies wird aber nur eine vorübergehende Maßnahme sein.) In verschiedenen Patenten wird der Aufschluß mit Kalk beschrieben[2]). Franz Bössner stellte in einem Buch die genauen Arbeitsmethoden zusammen[3]). G. Grube und B. Dulk[4]) gaben eine einwandfreie Erklärung für die Beobachtung, daß die Aufschlüsse mit Kalk nicht quantitativ verlaufen.

Zur genauen Orientierung wurden auch eigene Aufschlüsse durchgeführt. Die Ergebnisse deckten sich im allgemeinen mit denen der zitierten Autoren. Es wurden aber auch einige neue Gesichtspunkte gefunden, die hier mitgeteilt werden sollen.

1. Das unangenehmste für alle Autoren ist die Tatsache, daß die Cyankomplexe durch den Schwefel der Reinigungsmassen in wertlose Rhodanverbindungen umgewandelt werden. Besonders bei erhöhter Temperatur ist diese Reaktion vorherrschend, so daß Grube eine höhere Temperatur als 50° mit Recht für nicht tragbar hält. Arbeitet man aber mit schwefelfreier Masse (bei Thyssengas durch eigene Extraktionsanlage gegeben), so kann keine Rhodanbildung stattfinden. Ohne daß eine störende Reaktion oder Zersetzung eintritt, kann man die Temperatur auf 90° steigern. Der Zersetzungsgrad wächst mit steigender Temperatur, wie die folgende kleine Tabelle erkennen läßt.

t°	η %
20	76,0
60	87,3
90	92,1

Tab. 6

Die Versuche wurden mit 100 g entschwefelter und entsalzter Masse durchgeführt. Der Blaugehalt betrug 13,4 %. Die Masse wurde mit 10 g Marmorkalk innig gemischt (das sind 200 % der theoretisch zur Zersetzung notwendigen Menge) und mit 300 ccm Wasser eine Stunde lang gerührt.

[1]) Gmelin, Eisen [B] S. 685.
[2]) DRP. 229 [1877] — DRP. 26884 [1883] — EP. 4148 [1877].
[3]) Die Verwertung der ausgebrauchten Gasreinigungsmassen.
[4]) Ztschr. ang. Ch. [1920] S. 141.

2. Auch beim Aufschluß mit Kalk ist die Reaktion nach einer Stunde praktisch beendet. Das nachstehende Diagramm (Fig. 3) zeigt die aufgenommenen Kurven. Die Versuche wurden unter den gleichen Bedingungen wie die drei vorangehenden durchgeführt.

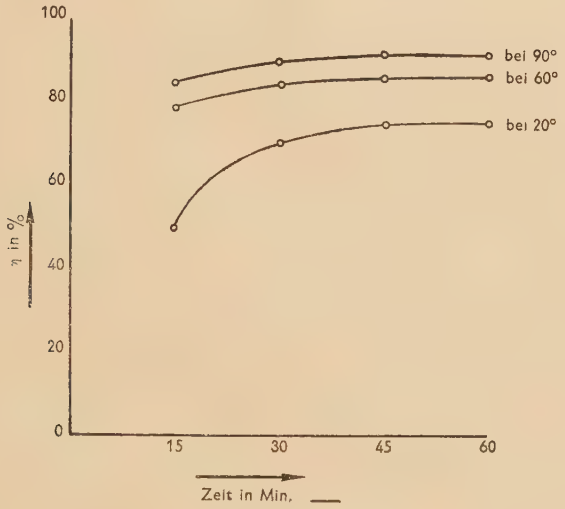

Fig. 3

3. Bei den Aufschlüssen mit Soda verschlechterten die Salze den Wirkungsgrad, beim Kalk aber verbessern die Salze die Aufschlüsse.

Durch Wechselwirkung zwischen dem Natriumsulfat der Salze und dem zugesetzten Kalkhydrat entsteht Natronlauge, die als starkes Alkali einen guten Aufschluß bewirkt.

(21) $Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2\,NaOH$

Aufschlüsse von salzhaltiger Masse mit etwa 300 % Kalkzuschlag erreichen bei 20° einen Aufschluß von 90 bis 95 %.

Leider bieten aber die anfallenden Laugen der Weiterverarbeitung die gleichen Schwierigkeiten wie die Laugen der Sodaaufschlüsse. Aus den gewöhnlich anfallenden Kalziumferrocyanidlaugen kann man nämlich durch Zusatz von Kaliumchlorid oder Ammonchlorid ein schwerlösliches Doppelsalz in großer Reinheit ausfällen.

$CaK_2[Fe(CN)_6]$ oder $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$

Bei den Aufschlüssen mit salzhaltiger Masse entsteht neben dem Kalziumferrocyanid noch Natriumferrocyanid in erheblichem Betrage. Letzteres ist aber zur Bildung eines Doppelsalzes nicht befähigt. Es bleibt deswegen nur übrig, aus der anfallenden Lauge durch Fällen mit Eisensalz Berlinerblau herzustellen. Es erscheint daher wirtschaftlicher, die Masse vor dem Aufschluß zu entsalzen.

V. Zersetzung der Eisencyankomplexe der Reinigungsmassen mit Ammoniak

1. Einleitung

Von den schon früher angeführten Alkalien kommt für die Zersetzung der Eisencyankomplexe das Ammoniak ganz besonders in Frage. Dieses hat neben der Billigkeit und der für Gaswerksbetriebe leichten Zugänglichkeit auch noch andere Vorteile. Das beim Aufschluß anfallende Ammonferrocyanid kann aus seiner rohen Lösung mit Chlorkalzium als schwerlösliches Doppelsalz $Ca(NH_4)_2\,[Fe(CN)_6]$ ausgefällt werden. In der Masse bleiben keinerlei Fremdstoffe nach der Behandlung zurück. Beim Aufschluß mit Kalk bleibt dieser in der Masse und bildet nach einigen Aufschlüssen einen nicht mehr zu entfernenden Ballast. Die Anwendung von Ammoniak würde also nicht zu unterschätzende Vorteile bieten.

Nach den verschiedenen Literaturnachweisen zersetzt eine Ammoniaklösung Berlinerblau vollständig[1]).

Nach dem Deutschen Reichspatent 33936 aus dem Jahre 1884 kann man auf diese Art Ferrocyanammon aus der Gasreinigungsmasse gewinnen.

Diese Angaben ermutigten dazu, die Entfernung der Berlinerblaukomplexe als durchaus einfach anzunehmen. Einige wenige orientierende Versuche aber zeigten, daß die Zersetzung der Komplexe mit Ammoniak, entgegen den Behauptungen der Literatur, recht unvollkommen ist. Im günstigsten Falle werden knapp 50 % des vorhandenen Berlinerblau zersetzt.

Um diese eigenartige Erscheinung aufzuklären, wurde das Verhalten der Berlinerblauverbindungen Ammoniak gegenüber systematisch untersucht.

Um bei den folgenden Versuchen die Verhältnisse so einfach wie nur möglich zu gestalten, wurden nur Massen verwandt, aus denen der Schwefel mittels Schwefelkohlenstoff extrahiert wurde. Die wasserlöslichen Salze wurden durch Behandeln mit warmem Wasser sorgfältig entfernt. Da im hiesigen Betrieb die Raseneisenerzmassen den Hauptanteil ausmachen, wurden für die Untersuchung auch nur solche verwandt. Handelt es sich um Untersuchungen mit Luxmasse, schwefel- oder salzhaltiger Masse, so wird die Tatsache immer besonders vermerkt.

Alle Gehaltsangaben wurden, wie bei den vorangehenden Versuchen, auf Berlinerblau umgerechnet.

2. Der Einfluß der physikalischen Variablen

Die erste Aufgabe besteht darin, die physikalischen Bedingungen festzulegen, bei denen die Zersetzung der Eisencyankomplexe am weitesten und schnellsten durchgeführt werden kann. Die hier in Frage kommenden Einflüsse sind ziemlich zahlreich. Den größten Einfluß auf derartige Reaktionen haben meistens Zeit und Temperatur. Sehr oft spielt auch der Druck eine Rolle. Die Aufbereitung der Masse, das heißt ihre Korngröße, muß ebenfalls in den Kreis der physikalischen Variablen mit einbezogen werden. Es ist einleuchtend, daß die absolute Menge des angewandten

[1]) Zusammenstellung in Gmelin, Eisen [B] S. 685.

Ammoniaks, die Konzentration der Ammoniakwässer und endlich die Flüssigkeitsmenge beim Aufschluß eine Rolle spielen können.

a) Aufschluß als Funktion der Zeit:

500 g Masse wurden mit 1500 ccm 3,8prozentigem Ammoniakwasser durch ein Rührwerk kräftig gerührt. Von Zeit zu Zeit wurden dem Aufschlußsystem kleine Proben entnommen. Es wurde dabei Obacht gegeben, daß immer Masseanteile und Flüssigkeitsanteile im gleichen Verhältnis entnommen wurden, um keine Konzentrations- und Mischungsänderungen auftreten zu lassen. Aus den Laugeproben wurde der Wirkungsgrad η berechnet. So wurde der zeitliche Verlauf des Aufschlusses festgelegt. Die Ergebnisse bei drei verschiedenen Massen zeigt die Tabelle 7; die Figur 4 zeigt die dazugehörigen Kurven.

Zeit Min.	η in % Beispiel I	Beispiel II	Beispiel III
15	34,9	30,9	32,8
30	41,5	34,3	38,3
45	45,2	37,2	41,6
60	47,0	37,9	42,4
120	49,0	38,3	42,8
180	49,5	38,6	43,1
240	49,7	38,9	43,3
300	49,9	39,1	43,5
360	50,2	—	43,7

Tab. 7

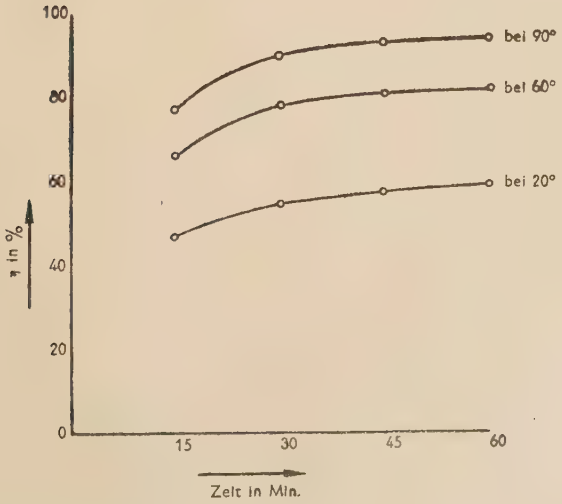

Fig. 4

Man sieht, daß der Aufschluß nach einer Stunde bereits abgeklungen ist. Die Kurven verlaufen immer flacher. Eine lange Aufschlußdauer steht in keinem Verhältnis zu dem erzielten Effekt.

Der Aufschluß des Beispiels 3 in Figur 4 blieb noch acht Tage lang stehen. Selbst nach dieser Zeit war erst ein Aufschluß von 46,3 % erreicht.

b) Aufschluß als Funktion der Temperatur:

Um die Abhängigkeit des Aufschlusses von der Temperatur festzustellen, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, bei denen verschieden gearbeitet wurde. Bei der Reihe I (Tabelle 8, Figur 5) wurden jeweils 100 g Masse in einen Scheidetrichter gegeben und mit 300 ccm 3,8prozentigem Ammoniakwasser versetzt. Der Scheidetrichter kam in ein Wasserbad mit konstant gehaltener Temperatur. Der Ablauf des Scheidetrichters war als Filter ausgebildet, so daß man nach einer Stunde eine Laugeprobe entnehmen konnte, ohne die Temperatur des Systems zu ändern.

Bei der Reihe II wurde unter Rühren aufgeschlossen. Das Rührgefäß stand ebenfalls in einem Thermostaten. Die Filtration der kleinen Probe für die Analyse wurde mit einer Heißwassernutsche durchgeführt, um auch bei der Filtration noch die Aufschlußtemperatur zu halten. Aus der folgenden Tabelle sieht man, daß die Temperatur einen kaum merklichen Einfluß auf die Zersetzung des Berlinerblau der Reinigungsmassen hat. Der Unterschied zwischen den beiden Versuchsreihen ist dadurch bedingt, daß einmal in der Bewegung, das andere Mal in der Ruhe gearbeitet wurde. Der Wirkungsgrad η wurde bei der zweiten Versuchsreihe auch aus dem Blaugehalt der Massen berechnet, weil die Gefahr nahe lag, daß bei den höheren Temperaturen das gebildete Ammonferrocyanid zersetzt wird. Eine Berechnung aus der Lauge würde dann falsche Werte liefern. Es zeigte sich aber, daß die Ergebnisse der beiden Analysen auf $\pm 0{,}5$ % übereinstimmen. Die Werte der Tabelle 8 sind die Mittel aus beiden Analysen.

Beispiel I		Beispiel II	
t°	η %	t°	η %
— 7,0	17,0	— 6,0	41,2
+ 4,0	19,3	+ 8,5	45,2
17,0	25,4	17,3	47,1
22,0	20,3	25,0	49,8
27,0	21,3	36,7	48,3
37,5	17,4	45,5	48,7
52,0	19,3	56,0	46,0
63,0	20,3	64,3	46,2
73,0	12,4	74,8	45,0

Tab. 8

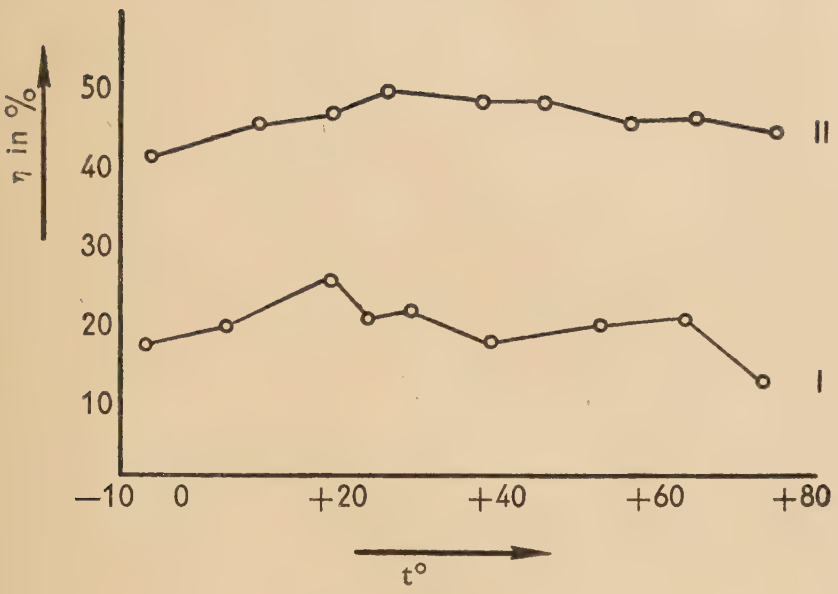

Fig. 5

An dieser Stelle soll noch von Versuchen berichtet werden, bei denen nach erfolgtem Aufschluß, also nach einer Stunde, das überschüssige Ammoniak durch Einblasen von Luft vertrieben wurde. Einmal wurde bei gewöhnlicher Temperatur, das andere Mal bei erhöhter Temperatur gearbeitet. Die folgende Tabelle orientiert über die erzielten Ergebnisse:

t°	η % Beispiel I	η % Beispiel II
22	37,6	44,7
70	26,3	33,3
80	26,8	—

Tab. 9

Im Anschluß hieran muß noch untersucht werden, wie die Zeit-Aufschlußkurve bei erhöhten Temperaturen verläuft. Es wurde eine Kurve für 40° und eine für 70° aufgenommen. Die Arbeitsweise war die gleiche wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die Tabelle 10 gibt die gefundenen Werte wieder. Das Diagramm 6 zeigt, daß hier schon nach 30 Minuten der Aufschluß praktisch beendet ist. Von da ab bilden die Kurven beinahe eine horizontale Gerade.

Zeit Min.	η % bei 40°	70°
15	43,1	40,0
30	44,6	42,1
45	45,0	42,7
60	45,3	42,9
120	45,4	43,1
180	45,5	43,2

Tab. 10

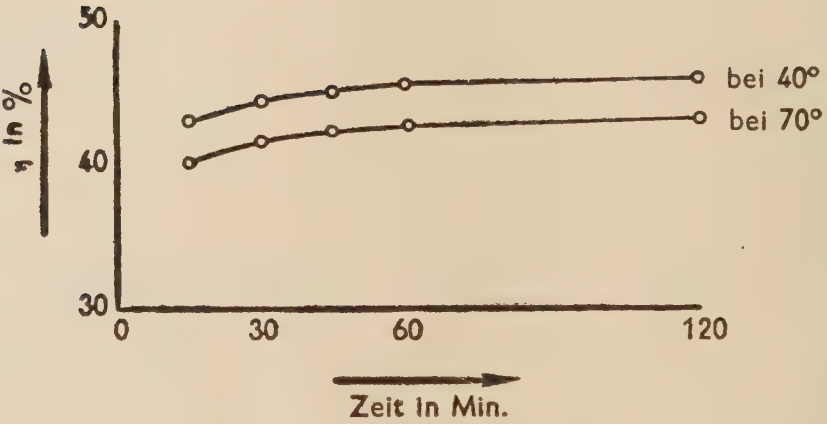

Fig. 6

c) Aufschluß als Funktion des Druckes:

In einem Rührautoklaven wurden 300 g Masse mit 1500 ccm Ammoniakwasser eine Stunde lang gerührt und der Effekt ermittelt. Bei einem zweiten Versuch wurde durch Aufpressen von Luft ein Druck von 5 atü erzeugt. Bei zwei weiteren Versuchen wurde je ein Druck von 10 und 20 atü hergestellt. Die folgende Übersicht zeigt, daß eine Druckerhöhung ohne nennenswerten Einfluß auf die Zersetzung des Berlinerblau bleibt.

atü	η %
0	52,4
5	53,3
10	53,5
20	53,4

Tab. 11

In den gleichen Autoklaven wurde Masse mit einem Wassergehalt von 12,3 % eingefüllt, und drei Stunden lang gasförmiges Ammoniak unter einem Druck von 9 atü aufgepreßt. Die so behandelte Masse wurde auf eine Nutsche gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Dabei ging Ammonferrocyanid in Lösung.

Die Aufschlüsse bei zwei Versuchen betrugen:

1. $\eta = 48{,}0\,\%$ 2. $\eta = 63{,}2\,\%$

Diese Arbeitsweise stellt nichts prinzipiell neues dar. Das in der Masse enthaltene Wasser wird stark mit Ammoniak gesättigt. Bei dem nachfolgenden Auswaschen, das durch das schlechte Filtrationsvermögen der Masse nur sehr langsam verläuft, hat dann der Aufschluß stattgefunden.

d) Aufschluß als Funktion der Korngröße der angewandten Masse:

Es könnte die Möglichkeit bestehen, daß die einzelnen Berlinerblauteilchen von Eisenoxyden umhüllt sind und so den Angriffen des Ammoniaks widerstehen. Ebenso wäre es denkbar, daß nur die Oberfläche eines Blauteilchens durch Ammoniak zersetzt wird und die entstehenden Eisenhydroxyde die restlichen Blauteilchen umhüllen. Beide Möglichkeiten müßten aber durch besonders feine Aufbereitung der Massen auszuschalten sein.

Deshalb wurde eine Masse in einer Laboratoriumskugelmühle ganz besonders fein vermahlen. Die gröbsten Anteile waren immer noch feiner als 0,1 mm. Die Korngröße des Hauptanteils war unbekannt, jedenfalls sehr fein.

Art der Masse	η %
Originalmasse <3 mm	41,0
leicht gemörsert <0,5 mm	45,0
in der Kugelmühle gemahlen	40,7

Tab. 12

Man sieht, daß selbst bei der sehr fein aufbereiteten Masse gut 50 % unzersetzt bleiben.

e) Aufschluß als Funktion der Ammoniakmenge:

Die Zersetzungsgleichung:

(22) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,NH_4OH = 4\,Fe(OH)_3 + 3\,(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$

besagt, daß man für 859 g Berlinerblau theoretisch 204,4 g Ammoniak zur Zersetzung benötigt.

Das sind für:

100 g Blau = 23,8 g Ammoniak

Es ist nun von vornherein angebracht, daß man für die Zersetzung mehr als theoretisch notwendig an Ammoniak zusetzt. Es ist aber festzustellen, wo etwa die Grenze liegt, bei der ein weiterer Überschuß keinen Einfluß mehr ausübt. Es ist auch möglich, daß eine Erhöhung des Überschusses eine Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Die Erhöhung des Überschusses ist prinzipiell auf zweierlei Art zu erreichen. Einmal kann man bei gleichbleibender Flüssigkeitsmenge den prozentualen Gehalt an Ammoniak erhöhen, also ein stärkeres Ammoniakwasser anwenden. Zum anderen kann man bei gleichbleibendem prozentualen Gehalt an Ammoniak die Flüssigkeitsmenge erhöhen. Es ist zunächst einmal gleichgültig, ob man 300 ccm 5prozentiges Ammoniakwasser oder 600 ccm 2,5prozentiges Ammoniakwasser zum Aufschluß verwendet. Die Ammoniakmenge bleibt die gleiche.

Die folgenden Tabellen zeigen die Resultate der dahingehenden Versuche.

α) Die Flüssigkeitsmenge beträgt konstant 300 ccm:

die Menge an Masse ..... 100 g
die Rührdauer ..... 1 Stunde
die Temperatur ..... 20°

NH_3 = Wasser %	NH_3 g	Überschuß	η %
Masse 1 mit 12,8 % Blau = 3,1 g NH_3			
2,0	6,0	2 fach	20,1
3,6	10,8	3 „	24,0
4,0	12,0	4 „	38,6
10,0	30,0	10 „	47,2
24,3	72,9	24 „	53,4
Masse 2 mit 13,2 % Blau = 3,2 g NH_3			
1,8	5,4	2 fach	39,5
3,6	10,8	3 „	47,5
10,0	30,0	10 „	63,2
24,7	74,1	24 „	69,3

Tab. 13

β) Der prozentuale Gehalt an Ammoniak bleibt der gleiche:

Wasser ccm	NH_3 g	Überschuß	η %
10prozentig Ammoniak			
200	20,0	6fach	33,0
300	30,0	10 „	47,1
500	50,0	16 „	61,5
600	60,0	20 „	72,3
700	70,0	23 „	76,4
4prozentig Ammoniak			
300	12,0	4fach	38,6
700	28,0	9 „	55,5
3,6prozentig Ammoniak			
300	10,2	3fach	47,5
600	21,6	7 „	63,0
1200	43,2	14 „	72,2

Tab. 14

Die Tabellen zeigen deutlich, daß die Aufschlüsse mit wachsendem Ammoniaküberschuß besser werden.

Bei genauerem Studium der Tabellen stellt man die merkwürdige Tatsache fest, daß die Aufschlüsse, bei denen man viel Flüssigkeit angewandt hat, in der Regel besser sind als diejenigen mit weniger Flüssigkeit, wenn auch die Ammoniakmenge die gleiche geblieben ist.

Aus der folgenden Tabelle ersieht man, daß das Verhältnis von festen zu flüssigen Anteilen tatsächlich einen Einfluß hat.

NH_3 = Wasser ccm	%	fest : flüssig	η %
300	3,6	1: 3	47,5
600	1,8	1: 6	59,5
1200	0,9	1:12	60,2

Tab. 15

Bei den drei Aufschlüssen war die absolute Ammoniakmenge immer die gleiche geblieben. Dennoch stiegen die Zersetzungsgrade mit wachsendem Verhältnis von fest zu flüssig an.

Es bleibt noch zu untersuchen, ob eine Erhöhung der Ammoniakmenge eine Reaktionsbeschleunigung hervorruft. Die folgende Tabelle zeigt, daß dies keineswegs der Fall ist. Nach einer Stunde ist der Aufschluß, wie schon früher festgestellt wurde, praktisch beendet.

N_3H = Wasser	dreiprozentig	fünfprozentig	zehnprozentig
nach 1 Stunde	47,6 %	53,7 %	61,8 %
„ 2 Stunden	48,3 %	54,6 %	62,9 %
„ 3 Stunden	49,0 %	55,1 %	63,4 %

Tab. 16

f) Aufschluß mit ammonferrocyanidhaltigem Wasser:

Die Ergebnisse der Tabelle 15 stehen allerdings ganz im Gegensatz zu den Forderungen, die ein günstiger Großbetrieb stellt. Es kommt nämlich darauf an, mit möglichst wenig Ammoniakwasser den Aufschluß durchzuführen, um hochkonzentrierte Lösungen zu erhalten. Bei einer Verdünnung von 1:6 erhält man bei einem 60prozentigen Aufschluß durchschnittlicher Masse eine Lauge mit nur 13 g/l Berlinerblau. Eine Konzentration von etwa 100 g/l ist aber erforderlich. Die Anwendung von hochkonzentriertem Ammoniakwasser aber hat im Großbetrieb erhebliche Schwierigkeiten im Gefolge, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Es ist also zu untersuchen, ob ein ammonferrocyanidhaltiges Wasser ebenso aufschließt wie reines Ammoniakwasser. Dann könnte ja die Lauge durch mehrmaliges Verwenden angereichert werden.

Die von den früheren Aufschlüssen gesammelten Filtrate wurden vereinigt. So entstand ein Ammoniakwasser mit einem Gehalt von 3,7 % Ammoniak und 12,4 g/l Blau. Hiermit wurde ein Aufschluß durchgeführt.

100 g Masse mit 13,6 % Berlinerblau wurden mit 300 ccm der eben beschriebenen Lauge eine Stunde lang bei Zimmertemperatur gerührt.

In der Masse ..... 13,6 g Berlinerblau
In der Lauge vor dem Aufschluß ..... 3,7 g „
In der Lauge nach dem Aufschluß ..... 10,3 g „
Demnach sind aufgeschlossen ..... 6,6 g „
Daraus errechnet sich ..... $\eta = 49{,}5\,\%$

Die obige blauhaltige Lauge wurde durch Zusatz von Ammonferrocyanid auf einen Blaugehalt von 46,7 g/l gebracht. Hiermit wurde unter den gleichen Bedingungen ein Aufschluß durchgeführt:

In der Masse ..... 13,6 g Berlinerblau
In der Lauge vor dem Aufschluß ..... 14,0 g „
In der Lauge nach dem Aufschluß ..... 21,1 g „
Demnach sind aufgeschlossen ..... 7,1 g „
Daraus errechnet sich ..... $\eta = 52{,}3\,\%$

Diese beiden Versuche zeigen, daß blauhaltige Laugen ebensogut wie blaufreie Laugen aufschließen. Eine Anreicherung von Berlinerblau in der Lauge ist also durchführbar.

Faßt man rückblickend die bisherigen Ergebnisse zusammen, so macht man die Feststellung, daß die Eisencyankomplexe den Reinigungsmassen entgegen allen Literaturangaben Ammoniak gegenüber eine merkwürdige Festigkeit besitzen. Sie lassen sich im Mittel bis zu 50 % mittels Ammoniak zersetzen.

Die Zersetzung ist unabhängig von Druck und Temperatur, sie ist unabhängig von der Aufbereitung der Masse, sie ist nach einer Stunde praktisch beendet.

Sie ist aber abhängig von der angewandten Ammoniakmenge. Hierbei sieht man, daß die Vermehrung der Flüssigkeitsmenge den größeren Einfluß hat. Aber auch durch diese Variationen ist bei ungefähr 70 % die Grenze gezogen. Es muß also nach anderen Mitteln und Wegen gesucht werden, die Eisencyankomplexe mit Ammoniak 100prozentig zu zersetzen.

3.) Das System

$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 - NH_4OH - Fe(OH)_3 - (NH_4)_4[Fe(CN_6)]$

a) Einfluß des Massenwirkungsgesetzes:

Bei der Durchführung der im vorangehenden beschriebenen Versuche wurde die etwas eigenartige Feststellung gemacht, daß einmal aufgeschlossene Massen bei erneuter Behandlung mit Ammoniakwasser sich weiter aufschließen lassen. Um dieser Erscheinung auf den Grund zu gehen, wurden verschiedene Massen mehrmals mit frischem Wasser aufgeschlossen. Es wurde dabei so vorgegangen, daß jeweils nach einstündigem Rühren die Masse filtriert und sorgfältig ausgewaschen wurde. Die gewaschene Masse wurde getrocknet und erneut mit Ammoniakwasser behandelt. Das angewandte Ammoniakwasser war immer 4prozentig. Das Verhältnis von Masse zu Flüssigkeit betrug jeweils 1:3. Die Rührdauer eine Stunde. Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über die erzielten Aufschlüsse.

Beispiel 1

Nr.	Prozent Blau in der Masse vorher	nachher	η %	η gesamt %
1	14,0	5,4	61,2	—
2	5,4	4,5	16,6	68,0
3	4,5	3,8	15,5	73,0
4	3,8	3,0	21,0	76,6
5	3,0	2,4	20,0	83,0
6	2,4	2,2	9,1	84,2
7	2,2	1,9	13,6	86,5

Tab. 17

Beispiel 2

Nr.	Prozent Blau in der Masse vorher	nachher	η %	η gesamt %
1	10,3	4,4	57,0	—
2	4,4	3,2	27,7	69,1
3	3,2	2,7	15,4	73,7

Tab. 18

Beispiel 3

Nr.	Prozent Blau in der Masse vorher	nachher	η %	η gesamt %
1	14,9	7,2	51,6	—
2	7,2	5,1	29,2	65,6
3	5,1	4,6	9,8	69,2
4	4,6	3,9	15,2	75,6

Tab. 19

Beispiel 4

Nr.	Prozent Blau in der Masse vorher	nachher	η %	η gesamt %
1	13,8	7,4	6,1	—
2	7,4	5,2	29,4	61,9
3	5,2	4,4	14,6	67,5
4	4,4	3,9	12,2	71,5

Tab. 20

Die Tabellen zeigen, daß sich eine einmal behandelte Masse beim zweiten- und drittenmal tatsächlich weiter aufschließen läßt. Auffallend ist, daß die beim zweiten Aufschluß noch vorhandenen Komplexe nicht auch wieder zu etwa 50 % aufgeschlossen werden. Die Beispiele 2, 3 und 4 zeigen vielmehr, daß die Wirkungsgrade ungefähr in einer geometrischen Reihe abnehmen; etwa so: 50 % → 25 % → 12,5 %.

Eine Erklärung für diese Erscheinung wird später noch gegeben werden. Jedenfalls erreicht man durch das öftere Aufschließen einer Masse mehr, als man durch einen einzigen Aufschluß, der die gleiche Zeit dauern würde, erreichen kann; denn es wurde ja bereits an mehreren Beispielen gezeigt, daß nach einer Stunde die Aufschluß-Zeitkurve fast völlig horizontal verläuft.

Sucht man nach Gründen dafür, daß sich die Blaukomplexe nur zu einem Teil mit Ammoniak aufschließen lassen, so könnte man daran denken, daß die Gleichung

(22a) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,NH_4OH = 4\,Fe(OH)_3 + 3\,(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$

nicht quantitativ von rechts nach links verläuft. Es könnte sich ein Gleichgewicht einstellen, das die bisherigen Ergebnisse erklären würde. Allerdings wäre bei dieser Annahme schlecht einzusehen, warum bei den eben beschriebenen Versuchen die zweiten und dritten Aufschlüsse nicht auch 50 % ergeben.

Der im folgenden beschriebene Versuch macht die Annahme eines Gleichgewichts noch unwahrscheinlicher.

In einer völlig geschlossenen Drehtrommel wurde ein Aufschluß durchgeführt. Nach einer Stunde wurde der gesamte Aufschluß quantitativ auf eine Nutsche gebracht und abgesaugt. Das Filtrat und die festen Anteile wurden ohne Änderung möglichst quantitativ wieder zusammengegeben und eine weitere Stunde gerührt. Es wurde erneut Berlinerblau zersetzt!

Bei Bestehen eines Gleichgewichtszustandes hätte die Zersetzung nicht wesentlich weitergehen dürfen, denn an dem System hat sich doch nichts geändert. Es wurde lediglich vorübergehend in fest und flüssig getrennt. Der zweite Aufschluß zeigte nach kurzer Trennung in fest und flüssig dasselbe Bild. Ließ man aber die gleiche Masse unter denselben Bedingungen die ganze Zeit über in der Trommel, ohne eine vorübergehende Trennung durchzuführen, so lag der Endeffekt ganz bedeutend tiefer.

1. Versuch

500 g Masse, 2500 ccm 3prozentiges NH_3 = Wasser

Nr.	Prozent Blau in der Masse vorher	nachher	η %	η gesamt %
1	12,6	6,8	46,1	—
2	6,8	4,8	29,4	61,9
3	4,8	4,1	14,6	67,5
4	4,1	3,6	12,2	71,5

Tab. 21

2. Versuch

500 g Masse, 2500 ccm 10prozentiges Ammoniakwasser

Nr.	Prozent Blau in der Masse vorher	nachher	η %	η gesamt %
1	12,6	4,1	67,2	—
2	4,1	3,8	7,3	69,9
3	3,8	1,5	60,5	88,0

Tab. 22

3. Versuch

500 g Masse, 2500 ccm 5,6prozentiges Ammoniakwasser

Nr.	Prozent Blau in der Masse vorher	nachher	η %	η gesamt %
1	12,6	5,4	57,0	—
2	5,4	3,9	27,7	69,1
3	3,9	3,3	15,4	73,3

Tab. 23

In der folgenden Tabelle sind die Effekte nebeneinandergestellt, die man erhält, wenn man einmal den Aufschluß je nach einer Stunde in fest und flüssig trennt, und wenn man zum anderen den Aufschluß die ganze Zeit über durchlaufen läßt.

	η in %	
	getrennt	ungetrennt
Beispiel 1	71,5	48,1
Beispiel 2	88,0	69,1
Beispiel 3	73,7	60,8

Tab. 24

Aus diesen Ergebnissen läßt sich das Auftreten eines chemischen Gleichgewichts nicht ableiten. Interessant ist, daß wir bei den Versuchen 1 und 3 wieder die geometrische Reihe mit den ungefähren Werten: $50\,\% \rightarrow 25\,\% \rightarrow 12{,}5\,\%$ finden.

b) Bildung einer in Ammoniak unlöslichen Verbindung der Eisencyankomplexe:

Grube untersuchte in einer Arbeit zusammen mit Dulk[1]) die Zersetzung der Berlinerblaukomplexe der Gasreinigungsmassen mit Kalk. Denn auch beim Kalk finden wir ähnliche Erscheinungen wie beim Ammoniak. Der Zersetzungsgrad η geht auch hier nicht über einen gewissen Betrag hinaus. Grube stellte nun fest, daß sich aus dem gebildeten Kalziumferrocyanid, dem Eisenhydroxyd und dem überschüssigen Kalk eine unlösliche Doppelverbindung von Kalziumferrit und Kalziumferrocyanid bildet, für die er die Formel

$$2\,CaFe_2O_4 \cdot Ca_2\,[Fe(CN)_6] \cdot x\,H_2O$$

angibt. Es erhebt sich nun die Frage: Kann bei der Zersetzung mit Ammoniak eine ähnliche unlösliche Verbindung auftreten? Eine der Grubeschen Verbindung analoge Ammoniumverbindung ist wenig wahrschein-

[1]) Ztschr. ang. Ch. [1920] S. 141.

lich, denn es ist überhaupt kein Ammonferrit bekannt und analog den anderen Alkaliferriten würde es, im Gegensatz zum Kalziumferrit, wahrscheinlich unbeständig sein. Es könnten sich aber immerhin unlösliche Verbindungen unbekannter Art bilden, zu deren Auffindung die folgenden Versuche angestellt wurden.

Völlig ungebrauchte Raseneisenerzmasse wurde mit einer ammoniakalischen Ammonferrocyanidlösung von genau festgelegtem Gehalt längere Zeit gerührt. Es wurde von Zeit zu Zeit nachgeprüft, ob sich die Konzentration der Ferrocyanidionen änderte. Aber weder in der Kälte noch in der Wärme trat eine Änderung ein.

100 g getrocknetes Raseneisenerz wurden mit 300 ccm einer 3,5prozentigen Ammoniaklösung mit 33,47 g/l Ammonferrocyanid bei 20° gerührt.

Nach 1 Stunde rühren	33,43 g/l
„ 3 Stunden „	33,49 g/l
„ 8 „ „	33,45 g/l
3 Tage gestanden	33,41 g/l

100 g Raseneisenerz wurden mit 300 ccm ammoniakalischer Ferrocyanidlösung mit 37,76 g/l gerührt. Diesmal wurde die Temperatur auf 60° konstant gehalten.

Nach 1 Stunde rühren	37,72 g/l
„ 3 Stunden „	37,73 g/l
„ dem Abkühlen auf 20°	37,74 g/l

Die gleichen Versuche wurden mit einer ungebrauchten Luxmasse durchgeführt. Da die Luxmasse stark alkalisch ist, wurden die Alkalien mit heißem Wasser ausgewaschen und die letzten Reste durch vorsichtigen Zusatz von Säure neutralisiert, bis die Masse einen p_H-Wert von 7,0 anzeigte. Aber auch bei Anwendung von Luxmasse nahm die Konzentration der Ferrocyanidionen nicht ab. Es trat also keine Reaktion ein, bei der sich eine unlösliche Verbindung gebildet hat.

100 g Luxmasse mit 300 ccm 3,6prozentigem Ammoniakwasser mit 36,51 g/l Ammonferrocyanid.

Nach 1 Stunde rühren	36,48 g/l
„ 8 Stunden „	36,54 g/l
3 Tage gestanden	36,50 g/l

Der gleiche Versuch noch einmal bei einer Temperatur von 60°.

Nach 1 Stunde rühren	36,46 g/l
„ 3 Stunden „	36,41 g/l
Nach dem Erkalten	36,40 g/l

Bei den bisherigen Versuchen wurden Eisenoxyde verwandt, die mit dem Ferrocyanid reagieren sollten. Bei den Aufschlüssen entsteht aber Eisenhydroxyd, das vielleicht besser geeignet ist, Reaktionen einzugehen,

als die Oxyde. Es wurden deshalb die Oxyde durch frisch gefälltes Eisenhydroxyd ersetzt.

Zu einer neutralen Ammonferrocyanidlösung wurde frisch gefälltes Eisen(3)hydroxyd zugesetzt. Die Konzentration der Ferrocyanidionen nahm nicht ab.

7 g Eisen(3)hydroxyd
+ 300 ccm Lösung mit 7,35 g/l $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$
5 Stunden bei etwa 20° gerührt
Die Ferrocyanidbestimmung nachher ergab:
7,34 g/l Ammonferrocyanid

Zu einer ammoniakalischen Ammonferrocyanidlösung mit etwa 3% Ammoniak wurden 7 g frisch gefälltes Eisen(3)hydroxyd zugesetzt. Auch bei dieser Versuchsanordnung war keine Konzentrationsabnahme festzustellen.

7 g Eisen(3)hydroxyd
+ 300 ccm Lösung mit 5,13 g $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$
5 Stunden lang bei 20° gerührt
Die Ferrocyanidbestimmung nachher ergab:
5,14 g in 300 ccm Lösung

---

7 g Eisen(3)hydroxyd
+ 300 ccm Lösung mit 4,76 g $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$
5 Stunden lang bei 60° gerührt
Die Ferrocyanidbestimmung nachher ergab:
4,75 g in 300 ccm Lösung

Endlich könnte gerade entstehendes Eisenhydroxyd, wie es beim Aufschluß anfällt, für unseren Fall besonders wirksam sein. Bei den vorhergehenden Versuchen war das Eisenhydroxyd trotz schnellen Arbeitens immerhin eine Stunde gealtert. Es ist aber bekannt, daß frisch gefälltes Eisen(3)hydroxyd oberflächenaktiv ist und die verschiedensten Stoffe beim Fällen mitreißt. Deshalb wurden zu einer ammoniakalischen Ammonferrocyanidlösung wechselnde Mengen Eisen(3)chlorid zugesetzt, die sich zu Eisen(3)hydroxyd umsetzten. Die folgende Tabelle aber zeigt, daß auch in diesem Falle die Ferrocyanidionen nicht abnehmen.

Je 300 ccm 5prozentiges Ammoniakwasser mit 1,53 g Ammonferrocyanid wurden mit wechselnden Mengen $Fe(OH)_3$ eine Stunde lang gerührt.

Zugabe in g		$(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$ in Lösung	
$FeCl_3$	= $Fe(OH)_3$	vorher	nachher
0,29	0,19	1,53	1,54
0,59	0,38	1,53	1,60
1,17	0,77	1,53	1,60
2,93	1,92	1,53	1,52

Tab. 25

Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 65° wiederholt. Aber auch in der Wärme nahm die Konzentration der Ferrocyanidionen nicht ab.

(Zu ergänzen ist noch, daß diese Arbeitsweise auch von Grube bei seinen Untersuchungen über die Kalkaufschlüsse angewandt wurde. Verfasser erhielt im Falle der Kalkaufschlüsse die gleichen Ergebnisse wie Grube.)

Die Versuche haben bisher keinen Anhalt dafür gegeben, daß der Zersetzungsgrad der Eisencyankomplexe mittels Ammoniak einem, von wohldefinierten Faktoren abhängigen Gleichgewichtszustand zustrebt. Es wurde weiterhin nachgewiesen, daß Ferrocyanidion mit Eisenoxyd oder Eisenhydroxyd in neutraler oder ammoniakalischer Lösung kein Berlinerblau bildet. Die Existenz irgendeiner unbekannten unlöslichen Verbindung zwischen dem Eisenhydroxyd, dem Ammoniak und dem Ferrocyanid konnte nicht aufgefunden werden.

c) Der Einfluß der NH_4-Ionen auf die Zersetzung der Eisencyankomplexe durch Ammoniak

Bei der Behandlung all dieser Fragen verdient ein Absatz des Deutschen Reichspatent Nr. 646 192 Beachtung. Dieser sagt folgendes:

„Die komplexen Eisencyanverbindungen werden bekanntlich in einer wäßrigen Ammoniaklösung unter Abscheidung von Eisenhydroxyd zersetzt; eine Stabilisierung der kollodialen Dispersion der komplexen Eisencyanverbindungen in einer derartigen Lösung gelingt nun, wie gefunden wurde, dadurch, daß Ammonsalze, z. B. Ammonsulfat oder Ammonchlorid, darin gelöst sind; die Menge des erforderlichen Ammonsalzes ist dabei abhängig von der Menge der suspendierten Eisencyanverbindungen und von dem Ammoniakgehalt der Waschflüssigkeit."

(Zur näheren Erläuterung der Worte „aktive Dispersion" sei folgendes gesagt: Versetzt man ein Eisen(2)salz mit stöchiometrisch überschüssigem Kaliumferrocyanid und oxydiert die erhaltene weiße Verbindung an der Luft zu einer blauen, so ist diese kollodial in Wasser löslich. Nach dieser Methode wird in der vorliegenden Patentschrift die blaue Eisencyanverbindung bereitet.)

Die Angabe, daß die Ammonsalze die Zersetzung durch Ammoniak verhindern oder wenigstens sehr stark zurückdrängen, ist sehr verständlich. Es handelt sich um nichts anderes als die bekannte Zurückdrängung der OH-Ionenkonzentration durch die überschüssigen Ammoniumionen. Die gleichen Angaben machen bezüglich der Zersetzung des Berlinerblau mittels Ammoniak D. Vorländer und R. Häberle[1]).

Da die Größenordnung der Zusätze und der Wirkung auf unsere Aufschlüsse interessiert, wurde dies untersucht. Die folgenden Versuche bestätigen die Angaben der Patentschrift und zeigen, daß ein Zusatz von Ammonsalz tatsächlich die Zersetzung der Blaukomplexe hindert.

[1]) Ber. 46 S. 1614 u. 1620.

Die folgende Tabelle gibt die Art und die Menge des Zusatzes an und zeigt, wie die Wirkungsgrade η durch die Zusätze zurückgedrängt werden.

Die Versuche wurden mit 100 g Masse und 300 ccm 4,3prozentigem Ammoniakwasser durchgeführt.

Zusatz	η %	Verschlechterung
ohne Zusatz 2 Aufschl.	Ø 56,2	—
50 g $(NH_4)_2SO_4$ = 6,8 g NH_3	44,4	Ø 11,9
50 g „ = „	44,1	
50 g $(NH_4)NO_3$ = 11,2 g NH_3	37,9	Ø 19,4
50 g „ = „	35,6	
50 g $(NH_4)Cl$ = 16,8 g NH_3	28,9	Ø 27,8
50 g „ = „	28,3	

Tab. 26

Man sieht, daß mit zunehmender Menge an Ammoniumionen der Aufschluß mehr und mehr zurückgedrängt wird. Das Diagramm (Fig. 7) zeigt einen fast linearen Verlauf.

Zurückdrängung der Aufschlüsse durch NH_4-Ionen

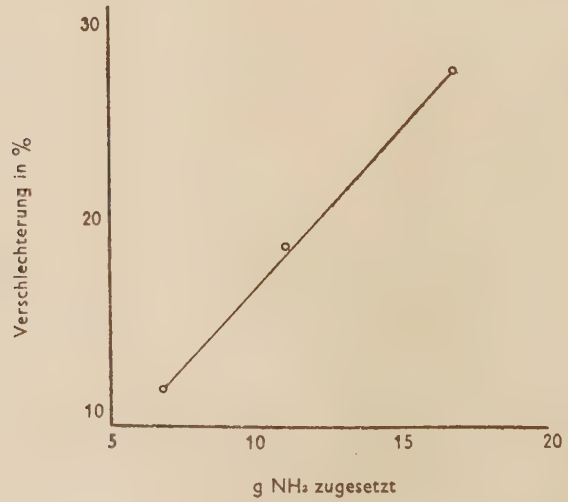

Fig. 7

Demnach müßte bei gleichbleibender Ammonmenge bei verschiedenen Salzen die Verschlechterung nahezu konstant sein. Die folgende Tabelle zeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist. Es ist ein geringer Einfluß der Anionen in der Reihenfolge: Sulfat → Nitrat → Chlorid festzustellen.

Je 100 g Masse wurden mit 300 ccm 4,3prozentigem Ammoniakwasser eine Stunde lang behandelt.

Zusatz	η %	Verschlechterung %
ohne Zusatz	56,0	—
66 g $(NH_4)_2SO_4$ = 9 g NH_3	46,9	9,1
40 g $(NH_4)NO_3$ = 9 g NH_3	44,5	11,5
27 g $(NH_4)Cl$ = 9 g NH_3	42,1	13,9

Tab. 27

Schließt man eine Masse unter üblichen Bedingungen auf und setzt nach beendetem Aufschluß eine größere Menge Ammonsalz zu, so geht der Aufschluß sogar wieder rückwärts.

Bei einem Aufschluß von 100 g Masse mit 300 ccm 4,2prozentigem Ammoniakwasser war an einer kleinen Probe ein Aufschluß von 57,5 % festgestellt worden. Nach Zusatz von 50 g Ammonsulfat und weiterem Rühren von einer Stunde konnte nur noch ein Aufschluß von 47,1 % festgestellt werden.

In einem zweiten Fall ging der Aufschluß von 54,8 % auf 45,3 % zurück. Also ein glatter Rückgang von rund 10 %, ein Wert, der mit denen der Tabelle 27 gut übereinstimmt.

Ob sich hier tatsächlich Berlinerblau zurückgebildet hat, oder ob sich eine unlösliche unbekannte Verbindung gebildet hat, wurde nicht untersucht, denn wir haben es bei unseren Aufschlüssen nicht mit Ammonsalzen schlechthin, sondern ausschließlich mit Ammonferrocyanid zu tun. Es ist nun nichts natürlicher, als dem gebildeten Ferrocyanid die gleichen Fähigkeiten wie den anderen Ammonsalzen zuzuschreiben, nämlich die Zersetzung zurückzudrängen. Die Versuche jedoch zeigen das glatte Gegenteil. Die Zersetzung wird durch Ammonferrocyanid nicht gehemmt, sondern sogar noch gefördert.

Es wurde so vorgegangen, daß jeweils ein gewöhnlicher Aufschluß mit Ammoniakwasser durchgeführt wurde, in dem Ammonferrocyanid gelöst war, dessen Menge analytisch genau festgelegt war.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Aufschlüsse der verschiedensten Massen aufgezeichnet. Es wurde immer mit einer Masse ein gewöhnlicher Aufschluß und ein Aufschluß mit ammonferrocyanidhaltigem Ammoniakwasser durchgeführt.

Anal. d. M. H_2O %	Blau %	B.B. in der Lauge vorher g	nachher g	Zunahme g	% %	Verbesserung %
6,5	11,7	0	6,76	6,76	57,8	14,0
6,5	11,7	25,5	33,9	8,40	71,8	
6,5	11,7	0	6,4	6,40	54,8	14,4
6,5	11,7	24,3	29,4	8,10	69,2	
0	15,0	0	9,4	9,44	62,9	27,7
0	15,0	24,3	38,2	13,90	92,6	
17,0	13,2	0	8,7	8,71	66,0	6,0
17,0	13,2	20,7	30,2	9,50	72,0	
17,0	13,2	0	7,6	7,64	57,8	14,6
17,0	13,2	19,4	28,9	9,55	72,4	
0	15,9	19,4	31,0	11,60	73,0	15,4
0	15,9	0	9,7	9,74	61,2	7,0
0	15,9	19,4	30,2	10,82	68,2	

Tab. 28

Es ergibt sich also aus der Tabelle 28, daß Ammonferrocyanid, ganz im Gegenteil zu anderen Ammonsalzen, die Zersetzung der blauen Komplexe fördert. Die in der Rubrik „Verbesserung" angegebenen Werte schwanken allerdings in weiteren Grenzen, aber es muß festgestellt werden, daß bei keinem Versuch eine Verschlechterung eingetreten ist. Diese Tatsache ist ein weiterer Beweis dafür, daß man in der Praxis auch mit ammonferrocyanidhaltigen Laugen arbeiten kann.

4. Der Einfluß von Oxydations- und Reduktionsmitteln

a) Die Oxydationsmittel

α) Sauerstoff

Erinnern wir uns noch einmal an die Versuche in der Rührtrommel auf Seite 31 ff. Dort haben wir festgestellt, daß durch die vorübergehende Trennung in fest und flüssig der Aufschluß weitergetrieben wird, weiter, als es in der gleichen Zeit mit einem einzigen Aufschluß möglich ist. Diese Erscheinung konnte nicht durch das Massenwirkungsgesetz erklärt werden, auch nicht durch das Zustandekommen einer unlöslichen Verbindung.

Eine Erklärung bleibt aber noch übrig: Beim Filtrieren tritt die Luft als neuer Faktor hinzu. Es könnte möglich sein, daß der Luftsauerstoff die Zersetzung günstig beeinflußt. Vielleicht durch Oxydationswirkung, wobei über die Art der Oxydation und an welcher Stelle die Oxydation ansetzt, vorerst nichts ausgesagt werden soll. Bei der Richtigkeit dieser Theorie müßte durch Oxydation der Aufschluß günstig beeinflußt werden können.

Das einfachste ist in diesem Falle, während des Aufschlusses Luft oder Sauerstoff durch das Aufschlußsystem zu blasen.

50 g Masse wurden mit 400 ccm Ammoniakwasser wie gewöhnlich gerührt. Während des Aufschlusses wurde Luft bzw. Sauerstoff eingeblasen. Das von der Luft mitgeführte Ammoniak wurde von Zeit zu Zeit durch Zugabe eines Tropfens konzentriertem Ammoniakwasser ersetzt. Die folgende Tabelle zeigt, daß der Erfolg dieser Arbeitsweise nicht sehr groß war.

1 Stunde wie gewöhnlich aufgeschlossen	54,6 %
1 Stunde Luft eingeblasen	55,0 %
15 Stunden Luft eingeblasen	58,5 %
1 Stunde Sauerstoff eingeblasen	57,0 %

Tab. 29

Früher wurde der Aufschluß als Funktion des Druckes untersucht (Seite 24). Bei dieser Gelegenheit wurde in einen Autoklaven Luft eingepreßt, also ein sehr großer Luftüberschuß hergestellt. Aber auch bei diesen Versuchen war ja der Lufteinfluß nicht festzustellen.

β) Perhydrol und andere Chemikalien

Wenn der Luftsauerstoff, oder auch der reine Sauerstoff aus der Bombe beim Einleiten in den Aufschluß keine besonderen Ergebnisse zeigen, so wirkt atomarer Sauerstoff, wie er bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd entsteht, außerordentlich heftig.

Bei einem orientierenden Versuch wurde dem Aufschluß tropfenweise 30prozentiges Wasserstoffsuperoxyd, sog. Perhydrol, zugesetzt. Wie zu erwarten, trat eine heftige Reaktion ein. Die Farbe des Aufschlußgemisches ging von schwarz in braun über; ein Zeichen dafür, daß die braunen Verbindungen zu braunem Eisenhydroxyd zersetzt wurden. Die folgende Tabelle zeigt die mit Perhydrol durchgeführten Aufschlüsse.

Masse g	NH_3 = Wasser ccm	prozentig	Perhydrol ccm	%
30	240	4,0	30	98,0
100	400	2,1	30	73,5
100	300	3,1	50	81,3
100	300	3,1	30	76,7
100	300	3,1	20	72,1
100	300	5,2	20	73,0
100	300	3,1	10	67,8
100	300	3,1	0	50,6

Tab. 30

Man sieht, daß eine relativ große Menge Perhydrol notwendig ist, um ein gutes Resultat zu erzielen. Es ist aber deutlich ersichtlich, daß ein Oxydationsmittel den Aufschluß im Sinne einer besseren Zersetzung der Blaukomplexe beeinflußt.

Bei den Aufschlüssen wurde das Perhydrol in der Weise in kleinen Portionen zugegeben, daß nach einer Stunde die gesamte Menge verbraucht war.

Im Filtrat fand sich durch Oxydation diesmal neben Ferrocyanidion auch Ferricyanidion. Durch einige Tropfen Schwefligesäure ließ sich letzteres aber wieder reduzieren, so daß es analytisch erfaßt werden konnte.

Auch die Wirkung anderer Oxydationsmittel wurde in diesem Zusammenhang untersucht. In ammoniakalischer Lösung können Kaliumpermanganat, Ammonpersulfat und Ammonbichromat oxydierend wirken. Die folgende Tabelle orientiert über die Ergebnisse dieser Versuche. Die Rührdauer betrug wie gewöhnlich eine Stunde. Die einzelnen Chemikalien wurden vorher in dem Ammoniakwasser gelöst.

Masse g	NH_3 = Wasser ccm	prozentig	Zusatz	γ %
50	400	4,0	10 g $KMnO_4$	94,0
50	400	2,1	10 g „	73,5
50	400	4,0	2 g „	67,5
50	400	4,0	5 g $(NH_4)_2S_2O_8$	59,8
50	400	4,0	0,5 g „	57,7
50	400	4,0	1,5 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$	43,9

Tab. 31

Den bei weitem stärksten Einfluß übt das Kaliumpermanganat aus. Auch die Einwirkung von Ammonpersulfat ist unverkennbar. Dagegen hat das Ammonbichromat überhaupt keinen Einfluß. Im Filtrat wurden, wie bei den Aufschlüssen mit Perhydrol, die entstandenen Ferricyanide zu Ferrocyanid reduziert. Zur Kontrolle wurden die Wirkungsgrade auch aus der Analyse der Anfangs- und Endmassen berechnet. Die gefundenen Werte stimmen gut überein.

γ) Elektrolytische Oxydation

Schickt man durch den Aufschluß einen elektrischen Strom, so müßte der an der Anode frei werdende Sauerstoff die gleichen Wirkungen wie das Perhydrol zeigen.

Zu diesem Zwecke wurden in das Aufschlußgefäß zwei Platinelektroden getaucht. Die Kathode bestand aus einem Platinstab, während die Anode von einem Platindrahtnetz gebildet wurde, wie es in der analytischen Chemie bei der Elektrolyse gebräuchlich ist.

25 g Masse wurden mit 250 ccm Ammoniakwasser (2,3prozentig) eine Stunde lang gerührt. Während dieser Zeit wurde eine Spannung von 11 Volt angelegt und ein Strom von 0,8 Ampere durch die Lauge geschickt.

Der Aufschluß betrug ..... 44,8 %

Bei einem zweiten Versuch wurden 100 g Masse mit 300 ccm 3,6prozentigem Ammoniakwasser eine Stunde lang gerührt, unter Anlegung der gleichen Spannung.

Der Aufschluß betrug ..... 49,5 %

Die Ergebnisse dieser beiden Aufschlüsse weichen von denen bei gewöhnlicher Arbeitsweise nicht ab. Allerdings bestand die Möglichkeit, daß der an der Kathode sich entwickelnde Wasserstoff den an der Anode austretenden Sauerstoff abbindet. Um dies zu verhüten, wurde die Kathode mit einem Tonzylinder als Diaphragma umgeben. Der Tonzylinder wurde mit Ammoniakwasser gefüllt, dem der besseren Leitfähigkeit wegen etwas Ammonchlorid zugesetzt wurde.

Bei dieser Anordnung wurden 300 g Masse mit 900 ccm 4prozentigem Ammoniakwasser zwei Stunden lang bei einer Spannung von 10,5 Volt und einer Stromstärke von 1 Ampere behandelt.

Der Aufschluß betrug ..... 63,3 %

Nach weiteren zwei Stunden war ein Aufschluß von 76,8 % erreicht.

Man sieht, daß auch die anodische Oxydation die Zersetzung der Berlinerblaukomplexe begünstigt. Allerdings ist ihre Wirkung nicht so eindeutig, wie die von Perhydrol oder Kaliumpermanganat.

b) Die Reduktionsmittel

Wenn bei all diesen Zusätzen tatsächlich die oxydierende Wirkung der ausschlaggebende Faktor ist, so müßte als Beweis für die Richtigkeit ein Reduktionsmittel die Zersetzung verhindern oder wenigstens zurückdrängen. Dies ist auch tatsächlich der Fall.

100 g Masse wurden mit 300 ccm 4prozentigem Ammoniakwasser eine Stunde lang wie gewöhnlich behandelt.

Der Zersetzungsgrad η betrug ..... 46,5 %

Bei einem Parallelversuch wurden bei sonst gleichen Bedingungen einige Kubikzentimeter einer gelben Schwefelammonlösung zugegeben.

Der Zersetzungsgrad η betrug nur ..... 37,1 %

Das entspricht einer Verschlechterung von rund 10 %.

Ja sogar ein bereits fertiger Aufschluß ging bei Zusatz von Schwefelammon wieder zurück. Die gleiche Masse, wie oben, wurde eine Stunde lang aufgeschlossen und ein Effekt von 45,7 % gefunden. Nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Schwefelammon wurde eine weitere Stunde gerührt. Nach dieser Zeit betrug der Zersetzungsgrad η nur noch 33,2 %. Also auch bei dieser Arbeitsweise konstatieren wir einen Rückgang von rund 10 %.

In diesem Zusammenhang soll noch eine Beobachtung mitgeteilt werden, die schon früher gemacht wurde. Bei der Reinigung des Gases wird das Ammoniak durch Berieseln mit kaltem Wasser im Gegenstromprinzip ausgewaschen. Das die Türme verlassende Wasser ist stark ammoniakhaltig und erscheint für unsere Aufschlüsse geeignet. So hat das Regenkühlerwasser[1]) einen Gehalt von rund 5 % Ammoniak, das Wasser vom Skrubber[2]) einen Gehalt von etwa 2,5 % Ammoniak. Mit diesen Wässern wurde versucht, Aufschlüsse durchzuführen. Die Erfolge waren durchaus negativ, denn es wurde in den meisten Fällen überhaupt kein Berlinerblau zersetzt, oder nur ganz geringfügige Beträge. Die Erklärung für diesen Mißerfolg ist jetzt ohne weiteres gegeben. Beide Wässer haben neben Ammoniak auch Schwefelwasserstoff aufgenommen. Der Gehalt an S″-Ionen bewegt sich im Mittel um 20 g/l herum. Läßt man die Wässer durch einen Turm mit Luxmasse rieseln, so wird der Schwefel von der Masse aufgenommen. Die entschwefelten Wässer aber arbeiten genau so wie gewöhnliches Ammoniakwasser.

100 g Masse wurden mit 400 ccm Regenkühlerwasser (entschwefelt) eine Stunde lang gerührt.

Der Aufschluß betrug ..... 36,8 %

Also kaum ein Unterschied den anderen Aufschlüssen gegenüber.

c) Die Regeneration der angewandten Massen

Wenn der Einfluß der Sulfidionen auf den Aufschluß so groß ist, kann man auch daran denken, daß die Massen vielleicht nicht genügend regeneriert sind, so daß noch Eisensulfide vorhanden sind. Eine besonders gute Regeneration wäre also anzustreben. Ebenso muß man bedenken, daß bei einem Großbetrieb bei der Extraktion des Schwefels kleine Anteile des Schwefels in der Masse verbleiben können; auch deren Einfluß muß untersucht werden.

Die Regeneration der letzten Anteile Eisensulfid kann man dadurch fördern, daß man einmal die Massen in dünner Schicht an der Luft ausbreitet, zum anderen kann man die Massen noch erwärmen. Es ist auch denkbar, daß reiner Sauerstoff die letzten Anteile unregenerierter Sulfide besser in Oxyde umwandelt.

Es wurde nun so vorgegangen, daß bei einer frisch aus dem Betrieb anfallenden Masse die Nachregeneration unter verschiedenen Bedingun-

[1]) und [2]) Ammoniakwäscher besonderer Formgebung.

gen durchgeführt wurde, und von jeder der verschieden behandelten Massen ein Aufschluß gemacht wurde.

Die Aufschlüsse wurden alle mit je 100 g Masse und 300 ccm 3,5prozentigem Ammoniakwasser durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Nr.	Art der Behandlung	η %
1	keine Vorbehandlung	27,0
2	24 Stunden an der Luft ausgebreitet	29,8
3	10 Tage „ „ „ „	35,3
4	1 Tag bei 70—80° getrocknet	48,3
5	2 Tage „ 70—80° „	48,2
6	4 „ „ 70—80° „	49,7
7	8 „ „ 70—80° „	49,5
8	30 Stunden in einem Autoklaven unter einem Sauerstoffdruck von 2 atü auf 70—80° erhitzt	45,1

Tab. 32

Man sieht deutlich, daß bei längerer Lagerung die Aufschlüsse besser werden (Nr. 1—3). Das Erwärmen wirkt sich außerordentlich günstig auf den Aufschluß aus. Hierbei spielt die Dauer keine so große Rolle (Nr. 4—7). Die Behandlung mit Sauerstoff bietet dem Erwärmen gegenüber keine Vorteile (Nr. 8).

Bei den bisherigen Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, daß verschiedenen Massen, die unter den gleichen Bedingungen aufgeschlossen wurden, ganz verschiedene Ergebnisse zeigten. Es lag dies einfach an der unterschiedlichen Lagerung der Massen. Eine lang gelagerte Masse und ganz besonders eine getrocknete lassen sich zu einem weit höheren Betrage aufschließen, als eine frisch anfallende.

Um festzustellen, ob die letzten Anteile Schwefel, die bei der Extraktion in der Masse zurückbleiben können, den Aufschluß hemmen, wurde eine Masse im Laboratorium in einem Soxleth ganz besonders sorgfältig extrahiert. Der Zersetzungsgrad η zeigte bei einer so vorbehandelten Masse den üblichen Wert an. Auch schwefelhaltige Massen lassen sich im großen und ganzen so aufschließen, wie die schwefelfreien Massen. Auch hier begünstigt die vorherige Erwärmung den Aufschluß, wie wir es in Tabelle 32 sahen.

VI. Über das Verhalten der Eisencyanverbindungen gegenüber Ammoniak, die nicht dem gewöhnlichen Berlinerblau $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ entsprechen.

a) Verbindungen mit dreiwertigem Eisen und Ammonium im Kation

Wenn man von den Aufschlüssen mit sehr viel Perhydrol oder Kaliumpermanganat absieht, ist es bisher nicht gelungen, einen wenigstens nahezu 100prozentigen Aufschluß zu erreichen. Auf Grund dieser Tatsache könnte man daran denken, ob überhaupt die Literaturangaben richtig sind, nach denen sich Berlinerblau mit Ammoniak zersetzen läßt.

Im hiesigen Laboratorium fand sich ein altes Berlinerblau, das aus Natriumferrocyanid und Eisen(3)chlorid bereitet war. Die Analyse ergab, daß es 60prozentig war. Der Rest erwies sich als Eisenoxyd. Dieses Berlinerblau ließ sich bei der Behandlung mit Ammoniak vollständig zersetzen.

Dasselbe Blau wurde mit einer ungebrauchten Raseneisenerzmasse vermischt, so daß eine Masse mit 14,2 % Berlinerblau entstand. Mit dieser Masse wurde ein Aufschluß unter gewöhnlichen Bedingungen durchgeführt.

100 g Massemischung mit 14,2 % Berlinerblau
+ 300 ccm Ammoniakwasser 4,8prozentig
In der Masse waren ..... 14,2 g Berlinerblau
In der Lauge sind ..... 13,8 g „
daraus ergibt sich ..... $\eta = 97{,}2\,\%$

Der Versuch beweist eindeutig, daß sich echtes Berlinerblau von der Formel Fe_7CN_{18} mit Ammoniakwasser selbst bei inniger Mischung mit Gasreinigungsmasse unter normalen Bedingungen glatt zersetzen läßt.

Es ist jetzt die Annahme naheliegend, daß in der Gasreinigungsmasse Eisencyankomplexe vorliegen, denen eine andere Konstitution als dem gewöhnlichen Berlinerblau, dem $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ zukommen.

Schon früher wurden die Gründe dargelegt, weshalb man die Cyankomplexe nicht aus der Masse isolieren kann, um an den reinen Verbindungen Untersuchungen durchzuführen. Es bleibt deshalb nichts anderes übrig, als auf indirektem Wege wahrscheinlich zu machen, daß die Gasreinigungsmassen Eisencyankomplexe enthalten, die nicht dem gewöhnlichen Berlinerblau entsprechen.

Zunächst sei daran erinnert, daß eine große Anzahl von Eisencyankomplexen mit dem Namen Berlinerblau belegt werden, die lediglich die blaue Farbe gemeinsam haben, sich aber in ihrer Zusammensetzung nicht unwesentlich voneinander unterscheiden. Meist ist aus den Angaben gar nicht ersichtlich, um welche spezielle Art der großen Gattung es sich überhaupt handelt. Es würde zu weit führen, all die vielen Variationen einzeln aufzuführen und zu beschreiben. Es sei lediglich auf die schöne Zusammenstellung in Gmelins Handbuch verwiesen (Band Eisen [B]).

Besonders wichtig aber erscheinen die Angaben über die Beständigkeit der blauen Komplexe gegenüber Ammoniakwasser.

4prozentiges Ammoniakwasser löst:

$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ gewöhnliches unlösliches Berlinerblau in 10 Sekunden
$\overset{+++}{Fe}K[Fe(CN)_6] \cdot 2\,H_2O$ gewöhnliches lösliches Berlinerblau .. in 10 Sekunden
$\overset{+++}{Fe}NH_4[Fe(CN)_6] \cdot 1{,}5\,H_2O$ unlösliches Ammoniumblau ..... in 4 Minuten
$\overset{+++}{Fe}NH_4[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$ Monthiersches Blau ..... in 5 Minuten
$K - [Fe(CN)_6] \langle \overset{Fe}{Fe} \rangle [Fe(CN)_6] - K$ Williamsonsches K-Violett ..... in Stunden
$NH_4 - [Fe(CN)_6] \langle \overset{Fe}{Fe} \rangle [Fe(CN)_6] - NH_4$ Williamsonsches Ammoniumviolett .. in Wochen

Tab. 33

Die Tabelle zeigt uns, daß die Blauverbindungen gerade dem Ammoniak gegenüber außerordentlich weitgehende Unterschiede aufweisen können. Auch die Reinigungsmassen scheinen derartige schwerlösliche Verbindungen zu enthalten. Besonders ammoniakhaltige Komplexe sind durchaus denkbar, denn selbst sorgfältig gereinigtes Gas führt immer noch Spuren von Ammoniak mit sich, die bei den großen Gasmengen genügen, ammonhaltige Verbindungen zu synthetisieren. Im Gasjournal von 1888 Seite 542 führt Anonymus aus, daß Reinigungsmassen, die auf das sorgfältigste mit heißem Wasser gewaschen wurden, noch immer gebundenes Ammoniak enthalten. Da wasserunlösliche Ammoniumverbindungen nicht bekannt sind, so schließt der betreffende Verfasser, daß der Ammonrest in dem Berlinerblau steckt. Auch heute sind noch keine unlöslichen Ammonverbindungen bekannt, so daß dieser Schluß durchaus gerechtfertigt erscheint.

Eigene Massen wurden mit heißem Wasser sorgfältigst ausgewaschen, bis im Filtrat nicht die geringsten Spuren von Ammoniak mehr nachzuweisen waren. Das unlösliche Ammoniak wurde durch Destillation mit Lauge bestimmt. Die Tabelle 34 zeigt die gefundenen Werte bei drei Massen.

Masse 1 = 1,52 % NH_3
Masse 2 = 1,48 % NH_3
Masse 3 = 1,84 % NH_3

Tab. 34

Es ist nun aber nicht so, daß das gesamte Berlinerblau einer Masse eine einheitliche Ammonverbindung darstellt. Wenn das der Fall wäre, müßte beim Behandeln mit Ammoniakwasser sowohl das Cyan, als auch das Ammonium proportional aus der Masse herausgewaschen werden. Untersuchungen darüber zeigen aber, daß verhältnismäßig bedeutend mehr Cyananteile als Ammoniakanteile in Lösung gehen. Das heißt, daß sich die ammonhaltige Verbindung anreichert, und heißt weiter, daß die ammonhaltige Verbindung schwerer löslich ist als die ammonfreie.

Es wurde so vorgegangen, daß einige Massen mehrmals hintereinander aufgeschlossen wurden. Die einzelnen Massen wurden auf das sorgfältigste mit heißem Wasser ausgewaschen und auf Cyan und Ammoniak analysiert. Die folgende Tabelle zeigt die prozentuale Abnahme des Cyans und des Ammoniaks nebeneinander.

	1. Masse	Analyse % CN	Analyse % NH_3	η % CN	η % NH_3	η gesamt % CN	η gesamt % NH_3
1	vor dem 1. Aufschl.	9,24	1,25	—	—	—	—
2	nach dem 1. „	3,12	1,04	66,2	31,6	66,2	31,6
3	nach dem 2. „	2,26	0,66	27,6	36,6	75,5	56,6
4	nach dem 3. „	1,52	0,66	44,7	—	86,5	56,6
	2. Masse						
5	vor dem 1. Aufschl.	7,97	1,48	—	—	—	—
6	nach dem 1. „	2,36	0,88	70,5	40,5	70,5	40,5
7	nach dem 2. „	0,73	0,46	69,0	47,7	60,8	68,8
	3. Masse						
8	vor dem 1. Aufschl.	8,26	1,84	—	—	—	—
9	nach dem 1. „	2,77	0,81	66,5	55,9	66,5	55,9
10	nach dem 2. „	0,92	0,50	66,8	61,7	88,8	72,9
	4. Masse						
11	nach mehreren Aufschlüssen	1,05	0,57	—	—	—	—

Tab. 35

An dieser Stelle sei an frühere Versuche erinnert, wo wir feststellten, daß sich die Komplexe durch mehrmaliges Aufschließen restlos entfernen lassen. Dabei bemerkten wir, daß die Wirkungsgrade von Aufschluß zu Aufschluß abnahmen. Die obigen Versuche sind eine Erklärung für diese Tatsache. Beim ersten Aufschluß von rund 50 % werden in der Hauptsache die ammonfreien Verbindungen sehr leicht gelöst. Die ammonhaltigen Verbindungen setzen dem Aufschluß mehr Widerstand entgegen, so

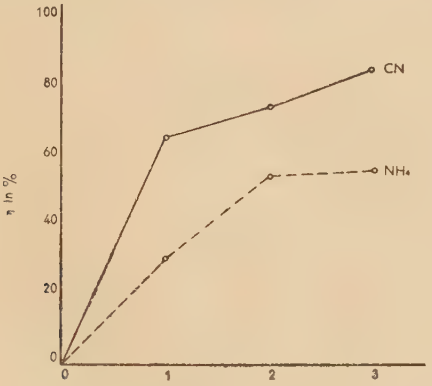

Fig. 8

daß die Wirkungsgrade bei weiteren Aufschlüssen über rund 25 % auf 12 % abfallen. (Bei den Versuchen der Tabelle 35 wurden die Aufschlüsse mit sehr großem Laugeüberschuß gemacht, um möglichst schnell auf blaufreie Masse zu kommen. Deshalb tritt bei diesen Versuchen die früher beschriebene geometrische Reihe nicht auf.)

Berechnet man aus den Analysen der Massen von Tabelle 35 die Anzahl der Ammoniakmoleküle, die einem Mol Ferrocyanid entsprechen, so erhält man die folgenden Werte:

Nr.	Analyse % CN	Analyse % NH_4	
1	9,24	1,52	1 Mol $Fe(CN)_6$ = 1,5 Mole NH_4
2	3,12	1,04	1 „ „ = 3,1 „ „
3	2,26	0,66	1 „ „ = 2,7 „ „
4	1,25	0,66	1 „ „ = 4,9 „ „
5	7,97	1,48	1 „ „ = 1,7 „ „
6	2,36	0,88	1 „ „ = 3,4 „ „
7	0,73	0,46	1 „ „ = 5,1 „ „
8	8,26	1,84	1 „ „ = 2,1 „ „
9	2,77	0,81	1 „ „ = 2,7 „ „
10	0,92	0,50	1 „ „ = 5,0 „ „
11	1,05	0,57	1 „ „ = 4,9 „ „

Tab. 36

Abgesehen davon, daß es sich jeweils um Gemenge verschiedener Komplexe handelt, lassen sich aus den errechneten Molverhältnissen wenigstens auf dem Papier mögliche Berlinerblaukombinationen aufstellen.

Bei den Verhältnissen unter Nr. 4, 7, 10, 11 ist dies aber nicht mehr möglich, da bei einem Molverhältnis $Fe(CN)_6 : NH_4 = 1:4$ bereits das Ammonferrocyanid erreicht ist. Auffallend ist nur, daß es sich in all diesen Fällen um ein Verhältnis von nahezu 1:5 handelt. Es wurde in früheren Versuchen nach einer unbekannten Verbindung zwischen Ferrocyanid und Ammoniak gesucht. Vielleicht sind diese Ergebnisse ein Hinweis dafür, daß eine derartige Verbindung existiert, es aber nicht gelingt, diese zu isolieren.

b) Verbindungen mit zweiwertigem Eisen im Kation — Berlinerweiß

Außer den ammonhaltigen Berlinerblauverbindungen gibt es aber in den Gasreinigungsmassen auch noch andere Komplexe, die schon von Feld und Clayton festgestellt wurden. Es sind dies die Eisencyankomplexe, in denen auch das Eisen des Kations zweiwertig ist. Diese Verbindungen sind weiß. Sie werden unter dem Sammelnamen Berlinerweiß zusammengefaßt. Ihre Mannigfaltigkeit ist, wie die der blauen Verbindungen, recht groß. (Eine Zusammenstellung findet sich ebenfalls in Gmelins Handbuch Band Eisen [B].) Ihnen allen gemeinsam ist die Fähigkeit, zu blauen Verbindungen durch den Luftsauerstoff oxydiert zu werden.

Ihre Beständigkeit Ammoniak gegenüber ist nach Gmelin sehr unterschiedlich. Die Verbindung $K_2\overset{++}{Fe}[Fe(CN)_6]$ zum Beispiel wird durch Ammoniak nicht zersetzt[1]). Ja, sie wird durch Behandlung mit Ammoniak gegen Oxydationseinflüsse noch passiviert. Bedenkt man, daß in den Reinigungssystemen durch den Schwefelwasserstoff eine reduzierende Atmosphäre vorhanden ist, bedenkt man ferner, daß Schwefelwasserstoff alle blauen Eisencyankomplexe zu weißen reduziert, so ist mit der Anwesenheit dieser blauen Verbindungen in der Masse zu rechnen.

Schon bei einem früheren Versuch hatten sich diese weißen Verbindungen unangenehm bemerkbar gemacht, ohne daß der Grund bekannt war. Es wurde beschrieben, daß sich echtes, selbst hergestelltes Berlinerblau in Ammoniak glatt löste. Da das damals angewandte Produkt durch Eisenoxyd stark verunreinigt war, sollte der Versuch mit einem reineren Produkt wiederholt werden. Es ist nun heute bei der technischen Herstellung von Berlinerblau üblich, ein Alkaliferrocyanid mit Eisen(2)salz zu versetzen und die entstehende weiße Verbindung zum Berlinerblau zu oxydieren. Die so erhaltene blaue Verbindung war 80prozentig. Sie wurde mit Ammoniakwasser behandelt.

20 g der 80prozentigen Verbindung = 16 g reines Berlinerblau wurden mit 300 ccm 3,6prozentigem Ammoniakwasser 1 Stunde lang gerührt.

[1]) Ann. Chim. Phys. 5 [1876] S. 8.

Der Zersetzungsgrad betrug bei drei Versuchen:

$$\eta = 80{,}0\,\% - 84{,}0\,\% - 81{,}8\,\% \; \varnothing\, \eta = 81{,}9\,\%$$

Das gleiche Berlinerblau wurde mit ungebrauchter Reinigungsmasse innig vermischt, so daß eine blauhaltige Masse mit 16,0 % Berlinerblau entstand.

100 g dieser Masse wurden mit 300 ccm 3,6prozentigem Ammoniakwasser zwei Stunden lang behandelt. Der Zersetzungsgrad η betrug bei fünf Versuchen:

$$72{,}0\,\% - 70{,}0\,\% - 77{,}1\,\% - 80{,}0\,\% - 74{,}2\,\% \; \varnothing\, \eta = 74{,}7\,\%$$

Es zeigt sich bei der Mischung mit Masse eine kleine Verschlechterung gegenüber der reinen Verbindung. Es hat nach diesen Versuchen aber den Anschein, als ob in dem blauen Salz noch Anteile vorhanden sind, die den Aufschluß hemmen, denn dieselbe blaue Verbindung ließ sich nach einer Lagerzeit von sechs Monaten um rund 10 % besser aufschließen, also zu etwa 90 %. In dieser Zeit konnten die restlichen weißen Anteile oxydiert werden.

Um festzustellen, ob tatsächlich die weißen Verbindungen mit zweiwertigem Eisen im Kation Ammoniak gegenüber besonders widerstandsfähig sind, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die dies bestätigten.

Bei den folgenden Versuchen wurde Ammonferrocyanid mit Eisensalzen versetzt, um verschiedene Verbindungen darzustellen, deren Verhalten Ammoniak gegenüber beschrieben wird.

Dazu wurden folgende Lösungen hergestellt:

1. Ammonferrocyanidlösung mit 19,7 g/l $(NH_4)_4\,[Fe(CN)_6]$
2. Eisen(2)sulfatlösung mit 21,8 g/l $FeSO_4 = 8$ g/l $\overset{++}{Fe}$

Versuch Nr. 1

Zu 100 ccm der Ammonferrocyanidlösung wurde unter Wasserstoffabschluß (zur Verdrängung des Sauerstoffs) 96,8 ccm der Eisensulfatlösung gegeben. Das sind:

$$1{,}97 \text{ g } (NH_4)_4\,[Fe(CN)_6]$$
$$+0{,}78 \text{ g } \overset{++}{Fe}$$

Diese Mengen stehen im Verhältnis zueinander wie:

$$1 \text{ Mol } (NH_4)_4\,[Fe(CN)_6] : 2 \text{ Mol } \overset{++}{Fe}$$

Die wahrscheinliche Reaktionsgleichung lautet:

$$(23)\quad (NH_4)_4\,[Fe(CN)_6] + 2\,FeSO_4 = \overset{++}{Fe}_2\,[Fe(CN)_6] + 2\,(NH_4)_2SO_4$$

Es fiel ein weißes, durch Spuren von Sauerstoff leicht bläulich gefärbtes Salz aus. Durch Zugabe von Ammoniak unter Luftabschluß ließ sich diese Verbindung nicht zersetzen, was dadurch festgestellt wurde, daß im Filtrat kein Ferrocyanidion nachzuweisen war.

Bei Luftzutritt bläut sich das weiße Salz und wird dann durch das Ammoniak zu Eisenhydroxyd und Ammonferrocyanid zersetzt. Die braune Farbe des Eisenoxyds verdeckt bald die blaue Färbung. Aber selbst nach Stunden ist die Zersetzung bzw. die Oxydation noch nicht beendet, was man leicht durch den Zusatz von einem Tropfen Perhydrol erkennen kann. Das Perhydrol oxydiert nämlich die weiße Verbindung so schnell zur blauen, daß die Zersetzung etwas länger dauert, und die blaue Farbe trotz des Eisenoxyds leicht zu erkennen ist.

Versuch Nr. 2

Unter den gleichen Bedingungen wie bei Versuch Nr. 1 wurden 100 ccm Ammonferrocyanidlösung mit 45,4 ccm Eisensulfatlösung versetzt; das sind:

1,97 g $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$

+0,39 g $\overset{++}{Fe}$

Diese Mengen stehen im Verhältnis zueinander wie:

1 Mol $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$: 1 Mol $\overset{++}{Fe}$

so daß die Reaktionsgleichung wie folgt lauten kann:

(24) $(NH_4)_4[Fe(CN)_6] + FeSO_4 = (NH_4)_2\overset{++}{Fe}[Fe(CN)_6] + (NH_4)_2SO_4$

Auch hier fiel ein weißes Salz aus, das unter Luftabschluß durch Ammoniak nicht zersetzt wurde. Erst bei Luftzutritt setzte Zersetzung ein, die nach 24 Stunden noch nicht völlig abgeschlossen war.

Das bei diesem Versuch entstandene weiße Salz ist gegen Ammoniak noch widerstandsfähiger als das bei Versuch 1 entstandene.

Versuch Nr. 3

Es wurde das weiße Salz von Versuch Nr. 2 noch einmal hergestellt und mit Eisen(3)chloridlösung versetzt. Es wurde soviel zugesetzt, daß auf drei Mole $Fe(CN)_6]$ vier Mole $\overset{+++}{Fe}$ entfielen. Dadurch war die Möglichkeit zur Bildung von echtem Berlinerblau gegeben.

(25) $3\,\overset{++}{Fe}(NH_4)_2][Fe(CN)_6] + 4\,FeCl_3$
$= Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 3\,FeCl_2 + 6\,NH_4Cl$

Es entstand auch tatsächlich ein dunkelblaues Salz, dessen Zersetzung aber doch noch einige Stunden dauerte. Das zweiwertige Eisen war nicht völlig in dreiwertiges umgewandelt worden und verhinderte auch so noch die völlige Zersetzung.

Versuch Nr. 4

Zu 197 g Ammonferrocyanid in Lösung wurde eine Eisen(3)chloridlösung gegeben mit 1,13 g $FeCl_3$. Diese Mengen sind je einem Mol äquivalent, so daß folgende Reaktionsgleichung möglich ist.

(26) $(NH_4)_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3 = \overset{+++}{NH_4Fe}[Fe(CN)_6] + 3\,NH_4Cl$

Die anfallende blaue Verbindung wird mit Ammoniak schlagartig zersetzt.

Die vier Versuche zeigen, daß zweiwertiges Eisen im Kation der Eisencyanverbindungen die Zersetzung durch Ammoniak schwer hindert.

Der Grund für die Schwerlöslichkeit der weißen Verbindungen kann mit dem Massenwirkungsgesetz erklärt werden. Es ist bekannt, daß Eisen(2)hydroxyd bei genügendem Überschuß an NH_4-Ionen nicht ausfällt, sondern in Lösung bleibt. Dadurch aber ist die Möglichkeit für immer erneute Bildung von Berlinerweiß gegeben. Diesem Übelstande aber müßte durch Zufügen von Schwefelwasserstoff abzuhelfen sein, denn das Eisen(2)sulfid fällt bei jeder Ammoniumionenkonzentration aus. Deshalb wurden die obigen Versuche wiederholt, und es wurde außer dem Ammoniak auch noch Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Bei dem Versuch Nr. 2, also bei dem Salz mit der wahrscheinlichen Formel $(NH_4)_2\overset{++}{Fe}[Fe(CN)_6]$ geschah gar nichts. Es entstand überhaupt kein Eisensulfid.

Bei Versuch Nr. 1, also bei dem Salz mit der Formel $\overset{++}{Fe_2}[Fe(CN)_6]$, fiel beim Einleiten von Schwefelwasserstoff sofort schwarzes Eisensulfid aus. Das zweiwertige Eisen ist dadurch ausgeschaltet und das Ferrocyanid müßte in Lösung gegangen sein. Im Filtrat fand sich aber überraschenderweise überhaupt kein Ferrocyanid, so daß der Schluß gezogen wird, daß sich nur ein Eisenatom umgesetzt hat und sich das Salz $(NH_4)_2\overset{++}{Fe}[Fe(CN)_6]$ wie beim Versuch Nr. 2 gebildet hat.

Dieses Salz aber ist gegen Schwefelwasserstoff, wie wir schon sahen, unempfindlich.

Beim Versuch Nr. 4 endlich wurde nach schwachem Ansäuern Schwefelwasserstoff auf das blaue Salz geleitet. Dieses färbte sich nach einiger Zeit völlig weiß; es wurde zu einer weißen Verbindung reduziert. Bei der Zugabe von Ammoniak trat erst nach einiger Zeit schwarzes Eisensulfid auf. Im Filtrat war auch hier kein Ferrocyanid mehr nachzuweisen. Es hatte sich wieder das Salz $(NH_4)_2\overset{++}{Fe}[Fe(CN)_6]$ gebildet. Unter Luftzutritt wurde es nach einem Tag zersetzt.

Eine gewöhnliche Masse wurde völlig mit Schwefelwasserstoff beladen. Um jede Regeneration zu vermeiden, wurde unter Luftabschluß Schwefelammon zugegeben und zum Aufschluß eine Stunde lang gerührt. Berlinerblau war nicht in Lösung gegangen. Selbst nach Tagen fanden sich nur Spuren von Ferrocyanid im Filtrat.

c) Versuche, die Eisencyanverbindungen in gewöhnliches Berlinerblau zu verwandeln

Alle diese Versuche zeigen deutlich, daß Verbindungen vom Typus des Berlinerweiß mit zweiwertigem Eisen im Kation einen 100prozentigen

Aufschluß unmöglich machen. Die Anwesenheit derartiger Verbindungen in der Masse ist aber sehr wahrscheinlich. Sie erklärt auch jetzt die Wirkung der oxydierenden Stoffe, die wir schon früher dem Aufschluß zusetzten. Weiterhin können wir jetzt auch angeben, daß die Oxydationsmittel das zweiwertige Eisen des Kations angegriffen haben und dadurch die Verbindung ammoniaklöslich machten. Es kommt also darauf an, dieses zweiwertige Eisen zu oxydieren. Schon früher sahen wir, daß beim langen Lagern an der Luft, besonders unter Erwärmung, die Masse für den Aufschluß geeigneter wurde. (Ob hierbei die Masse tatsächlich Sauerstoff verbraucht, wird weiter unten untersucht.)

Zu einem 100prozentigen Aufschluß gelangten wir aber nur durch die Anwendung schärfster Oxydationsmittel, und zwar in großer Konzentration.

Es wurde nun versucht, die Masse schon vor dem eigentlichen Aufschluß einer Oxydation zu unterwerfen, also in der neutralen Lösung.

Beim ersten Versuch wurde eine Masse in ganz schwach saurer Lösung anodisch oxydiert. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei dem früheren Versuch. Die Stromstärke betrug 0,5 Ampere und die Spannung 10,5 Volt. Nach einem zweistündigen Stromdurchgang unter dauerndem Rühren wurde die Masse abfiltriert und getrocknet.

100 g der so vorbereiteten Masse wurden mit 300 ccm 5,2prozentigem Ammoniakwasser eine Stunde lang gerührt.

Berlinerblau in der Masse vor dem Aufschluß = 11,2 g
Berlinerblau in der Lauge ..... = 6,0 g

$\eta = 53{,}5\,\%$

Beim zweiten Versuch wurde die Masse mit Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Beim ersten Beispiel handelte es sich um eine 2prozentige Lösung, mit der die Masse eine Stunde lang behandelt wurde. Die Masse wurde abfiltriert und getrocknet. Beim zweiten Beispiel wurde eine 10prozentige Lösung angewandt.

Je 100 g der getrockneten Massen wurden mit 300 ccm 5,2prozentigem Ammoniakwasser behandelt. Der Blaugehalt der Masse war in beiden Fällen 11,2 %. In den Filtraten fanden sich:

1. 5,85 g Blau ..... $\eta = 52{,}2\,\%$
2. 6,75 g Blau ..... $\eta = 60{,}3\,\%$

Beim dritten Versuch wurde die Masse eine Stunde lang mit Bromwasser gerührt. Die anfallende Masse wurde wie bei den anderen Versuchen nach dem Trocknen aufgeschlossen.

Berlinerblau in der Masse vor dem Aufschließen = 11,2 g
Berlinerblau in der Lauge ..... = 3,8 g

$\eta = 34{,}0\,\%$

Beim vierten Versuch wurde in die wäßrige Suspension der Masse eine Stunde lang unter Rühren aus der Bombe Chlor eingeleitet. Der

Aufschluß der Masse ergab den gleichen Zersetzungsgrad wie der Aufschluß bei Versuch Nr. 3.

$$\eta = 34{,}0\,\%$$

Beim fünften Versuch wurden etwa 150 g Masse mit 30 g Eisen(3)-chlorid eine Stunde lang gerührt. Die Masse wurde abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen. Die getrocknete Masse wurde wie üblich aufgeschlossen.

Berlinerblau in der Masse vor dem Aufschließen = 11,2 g
Berlinerblau in der Lauge ..... = 7,1 g

$$\eta = 63{,}7\,\%$$

Eine zweite Masse wurde unter den gleichen Bedingungen mit Eisenchlorid gekocht. Nach einer Stunde wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Der Blauaufschluß zeigte folgendes Bild:

Berlinerblau in der Masse vor dem Aufschließen = 11,2 g
Berlinerblau in der Lauge 1. Beispiel ..... = 8,0 g
Berlinerblau in der Lauge 2. Beispiel ..... = 7,8 g

$$\eta = 71{,}1\,\% \text{ und } 69{,}5\,\%$$

Die Ergebnisse der letzten fünf Versuche wurden der Übersicht halber noch einmal in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

1	anodische Oxydation	53,5 %
2a	2prozentiges Wasserstoffsuperoxyd ..	52,2 %
2b	10prozentiges Wasserstoffsuperoxyd .	60,3 %
3	Chlor aus der Bombe	34,0 %
4	Bromwasser	33,8 %
5a	Eisen(3)chloridlösung, kalt	63,7 %
5b	Eisen(3)chloridlösung, heiß	70,3 %
6	ohne Vorbehandlung	Ø 50,0 %

Tab. 37

Die Tabelle zeigt uns, daß durch die verschiedenen Oxydationsmittel, von den beiden Halogenen abgesehen, der Aufschluß auch dann verbessert wird, wenn die Masse vor dem Aufschluß damit behandelt wird. Besonders die heiße Eisenchloridlösung erwies sich als vorteilhaft.

Aber auch bei dieser Arbeitsweise gelingt es nicht, die Eisencyankomplexe völlig zu zersetzen.

VII. Sauerstoffaufnahme der weißen Verbindungen der Reinigungsmassen

Im Zusammenhang mit den Versuchen, die Massen bereits vor dem Aufschluß zu oxydieren, wurde untersucht, ob und in welcher Zeit und

Menge ausgebrauchte Reinigungsmasse Sauerstoff aufnimmt. Dadurch kann man einen Anhaltspunkt für die Geschwindigkeit der Oxydation der weißen Verbindungen erhalten.

Die zu untersuchende Masse muß natürlich gut durchregeneriert sein, weil der bekannte Regenerationsprozeß Sauerstoff verbraucht und dadurch eine Oxydation vortäuschen kann. Deshalb wurde die Masse vorher gut getrocknet und damit gut durchregeneriert.

Die Masse wurde in einem Exsikkator ausgebreitet und dieser mit Sauerstoff aus der Bombe gefüllt. Ein angeschlossenes Manometer zeigte den im System herrschenden Druck an.

Das Volumen des Exsikkators wurde durch Füllen mit Wasser bei 20° zu 1545 ccm bestimmt und als konstant angesehen. Die Volumenabnahme wurde dadurch bestimmt, daß für jede der beiden Ablesungen in Tabelle38 nach der Zustandsgleichung das Volumen Vo berechnet wurde. Die Differenz der beiden Nullvolumina ergab dann die Sauerstoffaufnahme.

$Vo = \frac{V \cdot 273 \cdot (p+b)}{760 \cdot T}$ in dieser Gleichung bedeuten:

Vo = das zu berechnende Normalvolumen
V = das konstante Volumen des Exsikkators = 1545 ccm
p = der bei der Ablesung herrschende Barometerstand
b = der am Manometer abgelesene Druck
T = absolute Temperatur bei der Ablesung

1. Ablesung ..... Vo = 1438 ccm
2. Ablesung ..... Vo = 1224 ccm

Sauerstoffabnahme = 14 ccm

Zeit Std.	p mm Hg	t/°	T/°	b mm Hg	p+b mm Hg
0	764,5	20,8	293,8	−3,09	761,41
19,5	761,5	21,3	294,3	−6,15	755,35

Tab. 38

Für den Versuch wurden 200 g Masse angewandt, die 23,6 g Blau enthielten. Hierfür wurden in 19,5 Stunden 14 ccm Sauerstoff verbraucht. Dieser Verbrauch ist sehr gering und erstreckt sich auf eine sehr lange Zeit. Die Menge verteilt sich nicht gleichmäßig auf die 19 Stunden, vielmehr wird in der ersten Zeit mehr Sauerstoff aufgenommen als später. Wenn man annimmt, daß ein Mol Berlinerblau nur ein Atom Sauerstoff zur Oxydation gebraucht und weiterhin annimmt, daß nur 25 % der oben angewandten Blaumenge oxydationsfähig ist, würde man in unserem Falle immerhin rund 80 ccm Sauerstoff verbrauchen müssen. Es wird mit diesem Versuch also gezeigt, daß die Oxydation der weißen Verbindungen in der Masse zu blauen nur sehr langsam verläuft.

Zur Kontrolle wurde der gleiche Versuch noch einmal mit 30 g Masse wiederholt.

Zeit Std.	p mm Hg	t/°	T/°	b mm Hg	p+b mm Hg
0	760,0	19,0	292,0	–0,59	759,4
24	764,3	19,3	292,3	–3,97	760,3

Tab. 39

Für 3,5 g Berlinerblau wurden in diesem Versuch 3,7 ccm Sauerstoff in 24 Stunden verbraucht. Dieser Wert stimmt mit dem des vorangegangenen Versuchs recht gut überein.

VIII. Die Beeinflussung des Ammoniakaufschlusses durch Katalysatoren

Zum Abschluß der Versuche, das Berlinerblau der Gasreinigungsmassen durch Ammoniak zu zersetzen, wurden dem Aufschluß Stoffe zugesetzt, die gegebenenfalls als Katalysatoren wirken könnten.

Eine entsalzte, getrocknete und gut durchregenerierte Masse wurde mit Ammoniakwasser in verschiedenen Proben aufgeschlossen, um den Grenzwert des Aufschlusses dieser Masse bei gegebenen Bedingungen festzustellen.

100 g Masse wurden mit 300 ccm 5,2prozentigem Ammoniakwasser eine Stunde lang gerührt. Die Zersetzungsgrade betrugen:

$$\eta = 60{,}6\,\% - 62{,}2\,\% - 61{,}2\,\% - 61{,}5\,\% - 61{,}0\,\%$$
$$\text{Im Mittel } \eta = 61{,}3\,\%$$

Die obigen Bedingungen wurden bei all den folgenden Aufschlüssen peinlichst genau eingehalten.

1. Es ist bekannt[1]), daß dreiwertiges Titan in alkalischer Lösung indirekte Oxydationen durch Luftsauerstoff bewirken kann. Deswegen wurde dem Aufschluß Titan(3)chlorid in Gestalt einer 13,3prozentigen Lösung zugesetzt.

Der Zusatz betrug 10 ccm = 1,33 g $TiCl_3$.

Die beiden durchgeführten Aufschlüsse ergaben eine Zersetzung von:

$$\eta = 39{,}6\,\% - 40{,}0\,\%$$
$$\text{Im Mittel } \eta = 39{,}8\,\%$$

Bei einem Zusatz von 20 ccm — 2,66 g $TiCl_3$ betrug der Wirkungsgrad ..... $\eta = 40{,}2\,\%$

und bei einem Zusatz von nur 1 ccm = 0,13 g $TiCl_3$ betrug der Aufschluß ..... $\eta = 49{,}9\,\%$

[1]) Remy, Bd. II S. 273.

Der Zusatz von Titantrichlorid verbessert den Aufschluß in keiner Weise, sondern setzt den mit reinem Ammoniakwasser erhaltenen Wert noch herunter.

Setzt man hingegen außer dem Titan(3)chlorid noch Perhydrol zu, so geht der Wirkungsgrad augenblicklich herauf.

1,33 g $TiCl_3$ und 1 ccm Perhydrol zugesetzt ergab:

$$\eta = 56{,}8\,\%$$

Bei Anwendung von nur 1 ccm $TiCl_3$ und der gleichen Menge Perhydrol erreichte der Aufschluß

$$\eta = 67{,}5\,\%$$

Wurde aber dem Aufschluß nur das Perhydrol zugesetzt, so erhielt man einen Wirkungsgrad von $\eta = 67{,}8\,\%$

Es ist deutlich zu sehen, daß auch im Verein mit Perhydrol die Titansalze den Aufschluß hemmen. Das Titan ist für unseren Zweck als Katalysator unbrauchbar. Der besseren Übersicht wegen sind in der folgenden Tabelle die einzelnen Werte noch einmal zusammengestellt.

Ammoniakwasser	Ø 61,3 %
+1,33 g $TiCl_3$	Ø 39,8 %
+2,66 g $TiCl_3$	40,2 %
+0,13 $TiCl_3$	49,9 %
+1,33 g $TiCl_3$ +1 ccm H_2O_2	56,8 %
+0,13 g $TiCl_3$ +1 ccm H_2O_2	67,5 %
+1 ccm H_2O_2	67,8 %

Tab. 40

2. Die Verbindungen des Vanadins werden in der Technik für sehr viele Reaktionen mit dem besten Erfolg als Katalysatoren verwandt. Gerade bei Reaktionen, an denen eine feste Phase teil hat, leisteten diese Verbindungen die besten Dienste. Es sei nur an die Herstellung von Anilinschwarz erinnert.

Zur Orientierung wurden dem Aufschluß je 1 Gramm Vanadinpentoxyd, Vanadinnitrat und Ammonvanadat zugesetzt. Das Vanadinpentoxyd wurde der Masse beigemischt.

Der Aufschluß betrug .....56,7 %

Das Ammonvanadat wurde in etwas Wasser gelöst und dem Aufschluß zugesetzt.

Der Aufschluß betrug .....70,8 %

Das Vanadinnitrat war als Lösung vorhanden.

Der Aufschluß betrug .....59,2 %

Die Zugabe von Ammonvanadat erscheint demnach am günstigsten.

Es wurden daher mit dem Ammonvanadat eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die der Übersichtlichkeit wegen stichwortartig in einer Tabelle aufgezeichnet werden.

1. reines Ammoniakwasser ..... 61,3 %
2. 1 g Ammonvan. 1 Stunde gerührt ..... 70,8 %
3. $^1/_2$ Stunde gerührt, dann 1 g Ammonvan. und wieder $^1/_2$ Stunde gerührt ..... 67,1 %
4. 0,1 g Ammonvan. 1 Stunde gerührt ..... 61,8 %
5. $^1/_2$ Stunde gerührt, dann 0,1 g Ammonvan. und $^1/_2$ Stunde gerührt ..... 62,8 %
6. Bimstein mit Ammonvan. getränkt und dann entspr. 1 g Ammonvan. zugegeben ..... 68,3 %
7. wie unter 6., aber nur 0,1 g Ammonvan. ... 62,3 %
8. 0,1 g Ammonvan. + 0,5 ccm Perhydrol ..... 63,7 %
9. 0,1 g Ammonvan. + 3 ccm Perhydrol ..... 69,0 %
10. 0,1 g Ammonvan. bei 50° ..... 64,7 %
11. 0,1 g Ammonvan. Sauerstoff durchgeblasen . 63,4 %
12. 0,1 g festes Ammonvanadat zugesetzt ..... 62,1 %

Man sieht, daß auch der Zusatz von Ammonvanadat versagte.

Da in der Technik sehr viel mit Silbervanadat gearbeitet wird, wurde aus Ammonvanadat durch Zusatz von Silbernitrat Silbervanadat hergestellt. Der Zusatz von 1 g ergab einen Aufschluß von nur 33,6 %.

Also für unsere Aufschlüsse ebenfalls unbrauchbar.

Die folgende Tabelle zeigt noch die Ergebnisse, die beim Zusatz von Stoffen erhalten wurden, die gegebenenfalls als Katalysatoren wirken könnten. Aber auch der Zusatz dieser Stoffe erwies sich als zwecklos.

1. 1 g Kupferoxyd ..... 28,0 %
2. 5 g Arsentrioxyd ..... 47,8 %
3. 5 g Braunstein ..... 48,3 %
4. 1 g Pyrogallol ..... 8,3 %

Hier wurden die Versuche, die Berlinerblaukomplexe der Gasreinigungsmassen mit Ammoniak zu zersetzen, abgebrochen.

IX. Zersetzung der Eisencyanverbindungen der Reinigungsmassen durch verschiedene Alkalien

a) Ammoncarbonat

Ammoncarbonat liefert beim Erhitzen durch Zersetzung Ammoniak und Kohlendioxyd. Das entstehende Ammoniak könnte natürlich auch in der Lage sein, die Blauverbindungen zu zersetzen. Tatsächlich schließt eine Ammoncarbonatlösung in der Wärme die Komplexe zum Teil auf. Der Wirkungsgrad betrug bei mehreren Versuchen im Mittel

$$\eta = 300\,\%$$

b) Organische Amine

Als im Verlauf der Arbeit Bedenken auftauchten, ob das Ammoniak überhaupt ein hinreichend starkes Alkali sei, um die Eisencyankomplexe zu zersetzen, wurden auch Aufschlüsse mit anderen Alkalien durchgeführt, deren Dissoziationskonstanten eine Mittelstellung zwischen dem Ammoniak und dem Kalkhydrat einnehmen. Geeignet hierfür erschienen das Piperidin und das Äthylamin.

Beide Amine zersetzten in wäßriger Lösung die Blaukomplexe. Die Aufschlüsse wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie die mit Kalk und Ammoniak. Das heißt, das Verhältnis von Masse zu Flüssigkeit wurde 1:3. Die Menge des Aufschlußmittels betrug 200 % der theoretisch zum Aufschluß erforderlichen Menge. Die Rührdauer 1 Stunde und die Temperatur etwa 20°. Unter diesen Bedingungen erhielt man mit Piperidin einen Aufschluß von 99 %, mit Äthylamin einen solchen von 83 %.

Das Pyridin hingegen war als Alkali viel zu schwach, um einen guten Aufschluß durchzuführen. Unter den obigen Bedingungen betrug der Aufschluß 9 %. Bei reinem Pyridin stieg der Effekt auf etwa 25 %.

C. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Die in den ausgebrauchten Gasreinigungsmassen enthaltenen Eisencyaneisenverbindungen lassen sich prinzipiell mittels Ammoniakwasser zersetzen. Das hierbei entstehende Ammoniumferrocyanid kann gewonnen werden und nutzbar gemacht werden.

Wie durch Versuche festgestellt wurde, ist die aus diesem Prozeß anfallende Masse für den Gaswerksbetrieb wieder verwendungsfähig.

2. Die Reaktion läßt sich durch Änderung der physikalischen Bedingungen, Temperatur, Druck, Aufbereitung der Masse und andere, nicht beeinflussen. Die Reaktion ist abhängig von der Zeit und nach einer Stunde praktisch beendet.

3. Unter Bedingungen, die für einen praktischen Betrieb geeignet sind, beträgt der Aufschluß im Mittel 40—50 %, bei einmaliger Behandlung.

4. Durch vorheriges Erwärmen der Masse auf etwa 80° kann man den Aufschluß auf etwa 60 % erhöhen.

5. Ammoniumionen drängen den Aufschluß zurück. Durch Anwendung von Ammoniakwasser aber, das schon Ammonferrocyanid gelöst enthält, kommt der Aufschluß im Mittel auf etwa 65 %.

6. Durch wiederholtes Aufschließen einer Masse kann man die gesamten Blauverbindungen entfernen. Dabei ist der einzelne Aufschluß nicht abhängig vom Massenwirkungsgesetz. Es bildet sich auch keine unlösliche Verbindung.

7. Die genaue Konstitution der Cyankomplexe der Gasreinigungsmasse ist nicht ermittelt worden. Es wurde aber festgestellt, daß ein Anteil der Komplexe im Kation Ammoniak enthält. Diese ammoniumhaltigen Komplexe lassen sich mit Ammoniak nur schwer zersetzen.

Es ist weiterhin wahrscheinlich gemacht worden, daß ein anderer Anteil der Komplexe im Kation zweiwertiges Eisen enthält. Diese Verbindungen sind, wie gezeigt wurde, mit Ammoniak nicht zu zersetzen.

8. Die Verbindungen mit zweiwertigem Eisen im Kation lassen sich nur sehr schwer und sehr langsam oxydieren und dadurch dem Aufschluß zugänglich machen.

9. Durch Zusatz von Oxydationsmitteln in genügender Menge zum alkalischen Aufschluß läßt sich das gesamte Berlinerblau mittels Ammoniak zersetzen. Ein Zusatz von Reduktionsmitteln hingegen hindert die Zersetzung völlig.

10. Es wurden keine Stoffe aufgefunden, die auf den Aufschluß als Katalysatoren wirken.

Lebenslauf.

Am 3. August 1911 wurde ich, Günter Campen, als Sohn des Apothekers Aloys Campen und seiner Ehefrau Babette, geb. Elsässer, in Düsseldorf geboren.

Nach bestandenem Abiturientenexamen in Hamborn, Ostern 1930, praktizierte ich ein Jahr lang im Laboratorium der August-Thyssen-Hütte in Hamborn. Ostern 1931 ließ ich mich zum Studium der Chemie an der Georgia Augusta in Göttingen immatrikulieren. Nach dem ersten Verbandsexamen besuchte ich die Universität Bonn und bestand dort im Sommersemester 1936 das zweite Verbandsexamen. Die Semesterferien benutzte ich zu praktischer Laborarbeit im Forschungslaboratorium der Ruhrchemie A.-G. in Oberhausen-Holten, dem Hauptlaboratorium der Gelsenberg A.-G. in Hamborn und dem Forschungslaboratorium der Thyssenschen Gas- und Wasserwerke in Hamborn. Im letzteren Laboratorium begann ich im Sommer 1936 mit der vorliegenden Arbeit, die auf Anregung des Laboratoriumsleiters Herrn Dr.-Ing. A. Rettenmaier, durchgeführt wurde, und im Sommer 1939 ihren Abschluß fand. Die Arbeit wurde mit der Genehmigung von Herrn Professor Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. P. Pfeiffer in Bonn durchgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle der Direktion der Thyssenschen Gas- und Wasserwerke für die freundliche Unterstützung meiner Arbeit zu danken. Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr.-Ing. A. Rettenmaier für seine freundliche wissenschaftliche und technische Beratung während der Dauer meiner Arbeit in seinem Laboratorium.